



Mika Mattanen

KULTARIKASTAMONÄYTTEIDEN ANALYYSIMENETELMIEN VALIDOINTI

KULTARIKASTAMONÄYTTEIDEN ANALYYSIMENETEL- MIEN VALIDOINTI

Mika Mattanen
Opinnäytetyö
Syksy 2011
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

Koulutusohjelma	Opinnäytetyö	Sivuja	+	Liitteitä
Laboratorioalan koulutusohjelma	Opinnäytetyö	52	+	16
Suuntautumisvaihtoehto	Aika			
Laboratorioanalytiikka	Syksy 2011			
Työn tilaaja	Työn tekijä			
Kemian Tutkimuspalvelut Oy	Mattanen, Mika Samuel			
Työn nimi				
Kultarikastamonäytteiden analyysimenetelmien validointi				
Avainsanat				
kulta, syanidi, FAAS				

Työn tavoitteena oli validoida kolme menetelmää. Menetelmät olivat heikkoon happoon liukenevan syanidin määrittäminen (WAD) UV/VIS-spektrofotometrillä, kullin määrittäminen uuttamalla jauhemaisesta näytteestä atomiabsorptiospektrometrillä liekkitekniikka käyttäen ja kullin määrittäminen uuttamalla syanidiliuoksesta. Syanidin määrittämisessä määritettiin mitta-alue ja lineaarinen mitta-alue, toteamis- ja määrittämisraja, menetelmän herkkyys ja selektiivisyys, tarkkuus ja oikeellisuus, toistotarkkuus ja mittausepävarmuus. Kullin määrittämisessä tutkittiin menetelmien tulosten tarkkuutta ja oikeellisuutta sekä toistotarkkuutta.

WAD-syanidin validoinnissa määritettiin aluksi mitta-alue tekemällä kalibrointisuora 80 mg/l asti. Mitta-alueen määrittämisen jälkeen tehtiin 10 pisteen kalibrointisuora korkeimman pitoisuuden ollessa 20 mg/l. Kalibrointisuoraa varten jokaisesta standardista tehtiin kaksi toistoa. Toteamis- ja määrittämisrajamittauksia varten tehtiin 10 toistoa standardista ja samoin tehtiin näytteestä. Toistokokeisiin valmistettiin kolme laadunvalvontanäytettä, kaksi näytettä ja kuhunkin näytteeseen kolme lisäysmenetelmällä tehtyä näytettä. Näytteistä tehtiin kolmena eri päivänä kolme toistoa. Kullin määrittämisessä toistotarkkuuskokeet tehtiin samoin, mutta näytteissä oli vain yksi lisäysmenetelmällä tehty näyte.

WAD-syanidin määrittämisessä todettiin, että tulokset ovat oikeellisia ja tarkkoja. Toistotarkkuus taas ei ollut hyvä, koska suhteelliset keskihajontaprosentit olivat korkeita. Kullin määrittämisessä tulokset olivat toistettavia, mutta lisäysmenetelmällä tehty näytteet eivät onnistuneet. Lisäysmenetelmää olisi syytä tutkia lisää.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ.....	3
SISÄLLYS.....	4
1 JOHDANTO.....	6
2 SYANIDI.....	7
2.1 Myrkyllisyys.....	8
2.2 Syanidin käyttö.....	8
2.3 Syanidin määrittäminen.....	8
3 KULTA.....	10
4 VALIDOINTI.....	11
4.1 Mittausalue.....	11
4.2 Menetelmän herkkyys.....	12
4.3 Toteutamis- ja määrittämiss raja.....	12
4.4 Tarkkuus ja oikeellisuus.....	13
4.5 Toistotarkkuus.....	14
4.6 Menetelmän selektiivisyys ja spesifisyys.....	14
4.7 Mittausepävarmuus.....	15
5 SPEKTROMETRIA.....	17
5.1 Atomin absorptio ja emissio.....	17
5.2 Lambert-Beerin laki.....	18
6 UV/VIS-SPEKTROFOTOMETRIA.....	21
6.1 UV/VIS-spektrofotometrin rakenne.....	21
6.2 Valonlähteet.....	22
6.3 Monokromaattori.....	23
6.4 Näytetila.....	23
6.5 Detektorit.....	23
6.5.1 Valokenno.....	24
6.5.2 Valomonistin.....	24
7 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA.....	26
7.1 Valonlähteet.....	27
7.2 Liekkiatomisaatio.....	28
7.2.1 Kaasuseokset.....	29
7.2.2 Liekki.....	29
8 KÄYTETYT LAITTEET, VÄLINEET JA KEMIKAALIT.....	31

8.1 Wad-syanidimenetelmän validointi	31
8.2 Kultamenetelmien validointi	32
9 WAD-SYANIDIMENETELMÄN VALIDOINTI	34
9.1 Mittausalueen määrittäminen	34
9.2 Toteamis- ja määrittämissuoran määrittäminen	35
9.3 Toistokokeet	35
10 KULTAMÄÄRITYSTEN VALIDOINTI	36
10.1 Kullan määrittäminen liuottamalla jauhemaisesta näytteestä	36
10.2 Kullan määrittäminen uuttamalla syanidiliuoksesta	36
10.3 Toistokokeiden suoritus	36
11 WAD-SYANIDIN VALIDOINNIN YHTEENVETO	38
11.1 Toteamis- ja määrittämissuoran määrittämisen tulokset	40
11.2 Toistokokeiden tulokset	41
11.3 Menetelmän selektiivisyys	42
11.4 Mittausepävarmuus	42
12 KULTAMÄÄRITYSTEN VALIDOINNIN YHTEENVETO	44
13 POHDINTA	46
13.1 Wad-syanidi-menetelmän validointi	46
13.2 Kultamäärittäysten validointi	47
LÄHTEET	49
LIITTEET	52

1 JOHDANTO

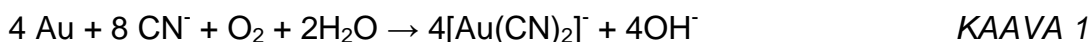
Opinnäytetyö tehtiin Kemian Tutkimuspalvelut Oy:lle, joka on aloittanut toimintansa vuonna 1994. Alkuvuonna 2009 yritys muutti entisen Kemiran tutkimuskeskuksen toimitiloihin ja paransi laitekantaansa huomattavasti vastatakseen asiakkaiden tarpeisiin. Uusiin laitteisiin kuuluu mm. Magix XRF -laite ja Perkin Elmer 3200 DV ICP-OES-laitteisto.

Työn tavoitteena oli validoida kultakaivokselta tulevien rikastamonäytteiden analyysimenetelmät. Työ aloitettiin tekemällä validointisuunnitelmat menetelmille. Työssä analysoitiin heikon hapon dissosioituva syanidi UV/VIS-spektrofotometrillä ja kulta uuttamalla orgaaniseen faasiin kuningasvedestä atomiabsorptiospektrometrillä liekkitekniikkaa käyttäen. Validointia varten kulta analysoitiin aiemmin tutkituista Endomines Oy:n Pampalon kultakaivoksen jauhemaisesta näytteestä ja syanidijätteestä. Kullan määritysmenetelmien validoinnissa tutkittiin toistotarkkuutta.

Wad-syanidin validoinnissa käytettiin näytteenä tiosyanidijätettä. Menetelmän validoinnissa määritettiin mittausalue ja lineaarinen mittausalue, menetelmän selektiivisyys, menetelmän herkkyys, toteamis- ja määritysrajat, tarkkuus ja oikeellisuus, toistotarkkuus ja mittausepävarmuus. Menetelmien validoinnit tehtiin laboratorion omia tarpeita varten.

2 SYANIDI

Syanidi viittaa kaikkiin syanidiyhdisteisiin, joissa on ioni CN^- . Syanidi-ioni käyttäytyy monissa reaktioissa samalla tavalla kuin halogenidi- ionit. Esi-merkkinä on kaavan 1 reaktioyhtälö kullan sitoutumisesta syanidi-ioniin.



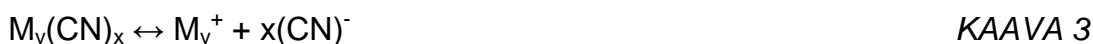
Syanidia onkin kutsuttu pseudohalogenidiksi halogenidien reaktioiden samankaltaisuuden vuoksi. (Laitinen 1998, 203.)

Vetysyanidi on helposti haihtuva neste (kp. 26°C) ja veteen liukeneva hyvin heikko happo, jonka tuoksu muistuttaa karvasmantelin tuoksua. Sitä voidaan valmistaa hapettamalla metaanin ja ammoniakkin seosta 800°C :ssa katalyytin läsnä ollessa kaavan 2 reaktioyhtälön mukaisesti.



Syanidi-ioni on hyvin voimakas emäs. Tämän takia jopa heikot hapot pystyvät vapauttamaan vetysyanidin sen suoloista.

Syanidin kolmoissidos voidaan hydrolysoida voimakkaalla emäksellä tai muurahaishapolla ja ammoniakilla korkeassa lämpötilassa. Metallisyanidit voidaan esittää kaavalla $\text{M}(\text{CN})_x$, jossa M on metalli ja x on syanoryhmien lukumäärä. Riippuen metallista jotkut yksinkertaiset syanidit voivat liueta veteen muodostaen metalli-ioneja ja syanidi-ioneja kaavan 3 reaktioyhtälön mukaisesti.



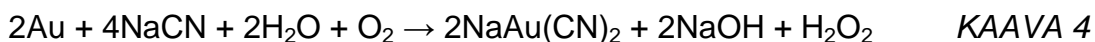
Ainoastaan alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- ja elohopea(II)syanidit ovat veteen helposti liukenevia. Liukoisuus riippuu pH:sta ja lämpötilasta sekä ammoniakkin läsnäolosta. (Donato 2007, 976; Antikainen 1967, 158.)

2.1 Myrkyllisyys

Vetysyanidi ja muut syanoyhdisteet, jotka vapauttavat vapaita syanidi-ioneja, ovat erittäin myrkyllisiä kaikelle eläimistölle. Syanidi on nopeasti vaikuttava myrkky, ja sen myrkyllisyys riippuu syanidikompleksien sidosten vahvuuksista. Happamassa pH:ssa syanidiliuos vapauttaa myrkyllistä vetysyanidia, joten syanidia käsiteltäessä tulisi pH pitää ainakin yli 8. (Donato 2007, 976.)

2.2 Syanidin käyttö

Syanidia käytetään jalometallien puhdistuksessa, koska se muodostaa metallin kanssa pysyvän kompleksin. Syanideja käytetään paljon kultakaivosteollisuudessa. Niitä käytetään tehokkaana uuttimena kullan liuottamiseksi. Kulta liukenee syanidiin kaavan 4 reaktioyhtälön mukaisesti.



Kulta liukenee syanidiin laajalla pH alueella, mutta syanidi on stabiilein korkeassa pH:ssa. Kultakaivoksen tarpeissa pH nostetaan 9,5–10, jotta syanidi on mahdollisimman stabiili kullan liuotukseen. (Donato 2007, 977; Laitinen 1998, 203.)

2.3 Syanidin määrittäminen

Syanidia määritetään ympäristön vuoksi. Esimerkiksi Raahessa sijaitsevan Laivakankaan kultakaivoksen ympäristöluvassa on esitetty syanidin pitoisuus kaivoksen vesiin johdettavissa päästöissä. Wad-syanidin pitoisuusraja on enintään 0,4 mg/l. (Laivakankaan ympäristölupa 2009.)

Syanideja on kolme erilaista, joita voidaan määrittää. Ne ovat vapaa syanidi, heikkoon happoon liukeneva syanidi (Wad-syanidi) ja kokonaissyaniidi. Vapaa syanidi tarkoittaa, että liuoksessa on vetysyanidia ja syanidi-ioneja. Vetysyanidin ja syanidi-ionien suhde liuoksessa riippuu tasapainoyhtälöstä, johon vaikuttaa liuoksen pH. (Syanidi 2011.)

Vapaan syanidin määrittämisessä mitataan tiettyjä syanideja. Heikkoon happoon liukenevan syanidin määrittämisessä määritetään syanidi, joka vapautuu alhaisessa pH:ssa 4,5, kuten HCN ja CN^- . Ne vapautetaan kupari-, kadmium-, nikkeli-, sinkki- tai hopeakompleksi-ioneista, joilla on alhainen dissosiaatiovakio. (Syanidi 2011.)

Kokonaissyanidin määrittämisessä määritetään kaikki vapaa syanidi, kaikki dissosioituvat syanidikompleksit ja kaikki vahvat metallisyanitit. Määritettävät metallisyanitit ovat ferrosyanidi ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), ferrisyaniidi ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), osa heksasyanokobaltaattia ($\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$) ja myös kullan ja platinan muodostamat kompleksi-ionit. Vain syanaatit (CNO^-) ja tiosyanaatit (SCN^-) on poistettu kokonaissyanidin määritelmästä. (Syanidi 2011.)

3 KULTA

Kulta on tunnettu muinaisista ajoista lähtien. Kulta on metallisena keltaista, mutta hienojakoisena se voi olla musta, rubiininpunainen tai violetti. Se on pehmeä metalli, joten muihin metalleihin verrattuna sitä voidaan muokata parhaiten. Taulukkoon 1 on listattu kullan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.

TAULUKKO 1. Kullan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet (Kullan ominaisuudet 2011.)

Järjestysnumero	79
Moolimassa (g/mol)	196.9655
Elektronegatiivisuus	2,4
Tiheys (kg/m ³)	19,30
Sulamispiste (°C)	1062
Kiehumispiste (°C)	2000
Isotoopit	7
Elektronikonfiguraatio	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Normaalipotentiali	+1,68 V (Au ⁺ / Au)
Hapetusluvut	+I, +III

Kullalla on erittäin hyvä sähkönjohtokyky, minkä vuoksi sitä käytetään paljon elektroniikassa. Sitä käytetään myös pinnoitusmateriaalina, avaruusaluksissa pinnoitteena säteilyn eristämistä varten, koruissa ja koristeissa. (Kullan käyttö 2011; Kulta 2011; Kullan ominaisuudet 2011.)

Kulta on harvinaista metallia. Sitä löytyy maasta yleensä noin 0,03 g /1000 kg. Korkean tiheydensä vuoksi kulta kerääntyy joenpohjaan pieninä hiutaleina tai suurina hippuina. Sitä löytyykin luonnossa joko vapaana metallina tai tellurideina (Au₂Te₃). Yleisimmät kullan muodostamat yhdisteet ovat kultakloridi (AuCl₃) ja kloorikultahappo (HAuCl₄). (Kullan käyttö 2011; Kullan ominaisuudet 2011.)

4 VALIDOINTI

Menetelmän validoinnin tarkoituksena on varmistaa menetelmien soveltuvuus ja oikea käyttö. Validoinnilla myös varmistetaan, että menetelmän suoritustapa on ymmärretty. Menetelmän validoinnilla osoitetaan, että menetelmä on tieteellisesti pätevä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. Validoinnin tarve on suurin ei standardisoiduille menetelmille. Validoinnin laajuus riippuu tulosten käyttötarkoituksesta (Välimäki 2009, 65.). Opinnäytetyössä menetelmistä määritettiin seuraavat ominaisuudet:

- mittausalue
- lineaarinen mittausalue
- toteamis- ja määrittäysraja
- toistettavuus ja uusittavuus
- tarkkuus ja oikeellisuus
- selektiivisyys
- mittausepävarmuus.

4.1 Mittausalue

Mittausalue on pitoisuusalue, jolla menetelmä tuottaa tuloksia hyväksyttävällä tarkkuudella ja toistotarkkuudella. Yleensä kvantitatiivisessa työskentelyssä käytettävä mittausalue on huomattavasti laajempi kuin lineaarinen mittausalue. Mittausalueen määrittämisessä on olennaista se, että määrittämisalue kattaisi mahdollisimman hyvin reaalisten näytteiden pitoisuudet. (Välimäki 2009, 105.)

Lineaarinen mittausalue on se pitoisuusalue, jossa kalibrointisuoran kaartumista ei havaita. Lineaarinen mittausalue määritetään tekemällä useamman kuin viiden pisteen kalibrointisuora, esimerkiksi 10 pisteen suora. Siinä tutkitaan suurinta pitoisuutta kalibrointisuoralla, jossa kalibrointisuora ei lähde kaartumaan. Kalibrointikuvaajan tarkastelun apuna käytetään residuaalikuvaajaa. Residuaalit ovat mallin ennustamien ja todellisten pitoisuuksien eroja. Residuaalikuvaajassa residuaalit esitetään pitoisuuden funktiona, jol-

loin ideaalitilanteessa residuaalit ovat jakautuneet nollassa molemmille puolille. (Välimäki 2009, 103.)

4.2 Menetelmän herkkyys

Herkkyys on pienin ero analyytin pitoisuudessa, joka vastaa pienintä havaittavissa olevaa eroa menetelmän vasteessa (Välimäki 2009, 102). Yleensä herkkyyden kuvaajana käytetään pienimmän neliösumman menetelmällä laskettua kalibrointisuoran kulmakerrointa. Herkkyys voidaan myös määrittää kokeellisesti analysoimalla näytteitä, jotka sisältävät erilaisia pitoisuuksia tutkittavaa komponenttia. (Välimäki 2009, 102.)

4.3 Toteamis- ja määrittysraja

Toteamisraja eli LOD (limit of detection) on pienin analyysimenetelmällä havaittu pitoisuus. Se määritetään rinnakkaisten nollanäytteiden tulosten keskihajonnan perusteella. Toteamisrajan arviointi voi myös perustua signaali/tausta-suhteeseen ja lähellä toteamisrajaa olevan näytteen tulosten keskihajontaan. Toteamisraja lasketaan kaavan 5 mukaisesti.

$$LOD = \mu_B + 3s_0$$

KAAVA 5

s_0 = mittaussarjan keskihajonta

μ_B = näytteen tulosten keskiarvo

Toteamisraja riippuu mittalaitteen kunnosta mittaushetkellä. Kun työskennellään lähellä toteamisrajaa, se pitäisi määrittää erikseen jokaisella mittauskeralla. (Välimäki 2009, 101)

Määrittysraja eli LOQ (limit of quantitation) on pienin analyytin pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Määrittys-

raja määritetään samalla tavalla kuin toteamisrajakin rinnakkaisten nollanäyt-
teiden tulosten keskihajonnan perusteella. Vain kaavan kerroin on eri, yleensä se on 6 tai 10. Määritysraja lasketaan kaavan 6 mukaisesti:

$$LOQ = \mu_B + 10s_0$$

KAAVA 6

Paras tapa määrittää määritysraja on käyttää sopivan väkevyistä standardia tai näytettä. Määritysraja voi myös olla standardisuoran alhaisin piste, mutta ei kuitenkaan kalibrointinolla. (Välimäki 2009, 101.)

4.4 Tarkkuus ja oikeellisuus

Menetelmän tarkkuus on mitatun tuloksen ja oikean arvon läheisyys (Välimäki 2009, 111). Se ilmoittaa osittain menetelmän systemaattista ja satunnaisvirhettä. Menetelmän tarkkuus voidaan määrittää analysoimalla standardisoitua vertailumateriaalia. Kun näytteen oikea pitoisuus tunnetaan, sitä voidaan verrata analyysissä saatuihin tuloksiin suoraan saantoprosenttina tai poikkeamana odotetusta arvosta. Tarkkuus voidaan myös määrittää tunnetun lisäyksen takaisinsaantokokeella. (Välimäki 2009, 111.)

Saantokokeen tarkoitus on tutkia, onko analysoitavassa näytteessä yhdistettä, jotka saattavat häiritä määritystä. Tulosten merkitsevyyden analysointi voidaan suorittaa esimerkiksi t-testillä tai luottamusvälitarkastelulla. Kokeessa tunnettu määrä analyyyttiä lisätään näytteeseen. Kokeessa mitataan pitoisuus myös näytteestä, johon ei ole lisätty tutkittavaa yhdistettä. Määritykset tehdään useammassa sarjassa ja myös tehden useita rinnakkaismäärityksiä, jotta saadaan kuva kokeeseen liittyvästä satunnaisvirheestä. (Välimäki 2009, 111–113.)

Menetelmän oikeellisuus on käsite, joka pitää sisällään systemaattisen virheen, eli se kertoo, miten oikea mitattu tulos on. Mittauksen oikeellisuus kerrotaan yleensä poikkeamana. Oikeellisuus määritetään vertaamalla menetelmällä saatuja mittaustuloksia tiettyyn referenssiarvoon. Oikeellisuuden

tuloksen saa samalla, kun määrittää menetelmän tarkkuutta, koska se sisältää useita rinnakkaismääryksiä. (Välimäki 2009, 111; Ehder 2005, 35.)

4.5 Toistotarkkuus

Toistotarkkuus ilmoittaa menetelmän keskenään riippumattomien tulosten vastaavuuden. Yleensä se ilmoitetaan suhteellisenä keskihajontana ja sen arvo riippuu konsentraatiosta. Pienillä pitoisuuksilla suhteellinen keskihajonta on yleensä huomattavasti suurempi kuin suurilla pitoisuuksilla. Toistettavuus on osa toistotarkkuutta, mikä tarkoittaa tuloksia, jotka on tehty samanlaisissa olosuhteissa. Käytännössä se tarkoittaa, että mittaukset on tehty samalla menetelmällä, samalla analysoijalla, samassa laboratoriossa ja lyhyellä aikavälillä. (Välimäki 2009, 106.)

Uusittavuus on toistotarkkuuden käsite, joka liittyy uusittavissa olosuhteissa tehtyihin analyysihin. Käytännössä se tarkoittaa olosuhteita, jossa on sama menetelmä, eri analysoija, eri laitteet ja pitkä aikaväli. Toistotarkkuus voidaan määrittää tekemällä useista pitoisuudeltaan erilaisista näytteistä rinnakkaismääryksiä useana päivänä. Sen jälkeen tulokset analysoidaan yksisuuntaisella varianssianalyysillä, josta saadaan selville sarjojen sisäinen hajonta, sarjojen välinen hajonta ja mittausten kokonaishajonta eli toistotarkkuus. (Välimäki 2009, 106.)

4.6 Menetelmän selektiivisyys ja spesifisyys

Menetelmän selektiivisyys tarkoittaa sitä, miten analyysimenetelmä pystyy erottamaan tietyn yhdisteen. Menetelmä on selektiivinen, jos se tuottaa vasteen useille kemiallisille yhdisteille, mutta pystyy erottamaan analyytin vasteen muista vasteista. Spesifiseksi kutsutaan sellaista menetelmää, joka on täysin selektiivinen analysoitavalle aineelle tai aineryhmälle. (Välimäki 2009, 91.)

Selektiivisyys- ja spesifisyyskokeilla varmistetaan, että menetelmällä mitataan vain haluttua ainetta. Parhaimmassa tapauksessa mitattava signaali on

peräisin vain tutkittavasta aineesta. Todella harvat menetelmät ovat kuitenkaan täysin spesifisiä. Menetelmän selektiivisyyttä voi tutkia usealla eri tavalla käyttäen puhtaita aineita, seoksia ja kompleksisia matriiseja. Tutkimuksen tuloksia tulkittaessa lasketaan jokaisesta tapauksesta saanto ja havainnoidaan epäilty häiritsevät tekijät. Mikäli häiritseviä tekijöitä on vaikea tunnistaa, voidaan menetelmää verrata muihin selektiivisiin menetelmiin. Selektiivisyyden ja spesifisyyden testaaminen on laite- ja yhdistekohtaista. (Välimäki 2009, 91–92.)

4.7 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa mittausuureen arvojen oletettua vaihtelua (Ehder 2005, 8). Kvantitatiivisten tulosten yhteydessä laboratoriot ilmoittavat myös yleensä mittausepävarmuuden. Mittausepävarmuuden avulla arvioidaan tulosten luotettavuutta, verrataan tuloksia ja menetelmiä keskenään, tehdään johtopäätöksiä tuloksista ja verrataan tuloksia ohje- tai raja-arvoihin. Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä suhteellisenä keskihajontana tai laajennettuna mittausepävarmuutena. (Välimäki 2009, 118.)

Mittausepävarmuutta voidaan arvioida menetelmistä eri tavoin. Sitä voidaan arvioida laboratoriomittauksilla, joilla epävarmuuskomponentit kartoitetaan, käyttämällä vertailumateriaaleista saatuja tuloksia tai käyttämällä valmistajien spesifikaatioita. Analyysejä tehtäessä on myös useita epävarmuustekijöitä, jotka vaikuttavat mittaustuloksiin. Niitä ovat mm. näytteenotto, näytteen epähomogenisuus, punnitus- ja laimennusvälineiden epävarmuus ja kalibroinnin epävarmuus. Mittausepävarmuus arvioidaan kuitenkin yleensä satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla. Mittausepävarmuus voidaan laskea varmennetun vertailumateriaalin tuloksista kaavalla 7:

$$u = \sqrt{u(R_w)^2 + (u(bias))^2}$$

KAAVA 7

u = mittausepävarmuus

$u(R_w)$ = satunnaisvirhe (esim. laboratorion uusittavuus, toistotarkkuuskokeet, X- kortit jne.)

$u(bias)$ = systemaattinen virhe (bias, poikkeama)

Mittausepävarmuus määritetään usein satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla. Satunnaisvirheen estimaatti saadaan menetelmän validoinnissa tehtävistä täsmällisyyskokeista. Systemaattinen virhe voidaan arvioida varmennettujen vertailumateriaalien, interkalibrointikokeiden tai saantokokeiden tuloksista. Tällä tavalla arvioitu mittausepävarmuus lasketaan kaavalla 8.

$$u = \sqrt{(S_{err})^2 + (R_{err})^2}$$

KAAVA 8

S_{err} = systemaattisen virheen estimaatti

R_{err} = satunnaisvirheen estimaatti

Edellisten kaavojen tuloksista voidaan laskea laajennettu mittausepävarmuus U 95 % luotettavuustasolla. Se lasketaan kaavalla 9:

$$U=2u$$

KAAVA 9

Näistä kaavoista tulokset saadaan prosentteina. Tuloksen voi myös ilmoittaa tietyllä välillä prosentuaalisen tuloksen perusteella. (Välimäki 2009, 118–125.)

5 SPEKTROMETRIA

Spektrometria perustuu atomin absorptioon, eli säteilyenergiaa sitoutuu atomiin tai molekyyliin. Tässä tapauksessa ilmiön selittämiseen käytetään sähkömagneettisen säteilyn hiukkasluonneteoriaa. Säteilykvantin eli fotonin säteilyn energia voidaan laskea kaavan 10 mukaisesti.

$$E = hf = h\nu$$

KAAVA 10

E = säteilyn energia J

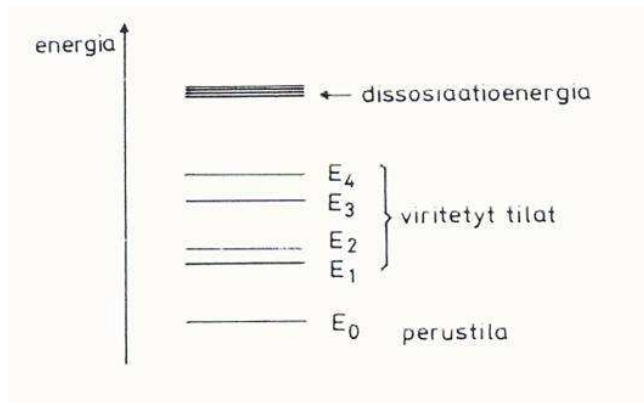
h = Planckin vakio $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

f = frekvenssi, $1/s = \text{Hz}$

Sähkömagneettinen säteily jaetaan energiansa ja aallonpituutensa mukaan eri alueisiin. Alueita ovat kosminen säteily, gammasäteily, röntgen-säteily, UV-säteily, näkyvän valon säteily, infrapunasäteily, mikroaallot ja radioaallot. (Kekarainen 2009, 13–16.)

5.1 Atomin absorptio ja emissio

Kaikilla alkuaineiden atomeilla on oma tunnusomainen energiatasokaavionsa. Stabiili atomi ei voi saada ajallisesti pysyviä energian arvoja, vaan se asettuu määrättyyn energiatilaan. Tila, jossa atomilla on pienin mahdollinen energia, on nimeltään atomin perustila (Patrikainen 2011, 1.). Kuvassa 1 on esitetty molekyylin energiatasokaavio.



KUVA 1. Molekyylin energiatasokaavio (Patrikainen 2011, 2.)

Atomi saadaan virittymään tuomalla lämpö-, sähkö- tai säteilyenergiaa. Kun viritysendergia on tarpeeksi suuri, molekyyli dissosioituu eli hajoaa. (Patrikainen 2011, 2.)

Atomi pyrkii palaamaan viritystiloista aina perustilaansa, eli elektroni palaa alemmille energiatasoille ja energiaa vapautuu. Elektronin palatessa alkupe-
räiselle energiatasolleen vapautuu sama määrä energiaa kuin se oli siirtyes-
sään absorboinut. Tällöin energiaa vapautuu lämpönä tai säteilynä. Sähkö-
magneettisen säteilyn absorboituminen ja emittoituminen atomissa voidaan
mitata ja esittää tulos graafisesti absorptio tai emissiospektrinä. (Kekarainen
2009, 19–20.)

5.2 Lambert-Beerin laki

Kun säteilyä absorboituu aineeseen, pienenee säteilyn voimakkuus sen kul-
kiessa aineen läpi (Kekarainen 2009, 36). Useat mittauslaitteet on rakennettu
sitte, että ne mittaavat aineen läpi mennyttä säteilyä eli transmittansia.
Transmittansi T lasketaan kaavan 11 mukaisesti. (Kekarainen 2009, 36.)

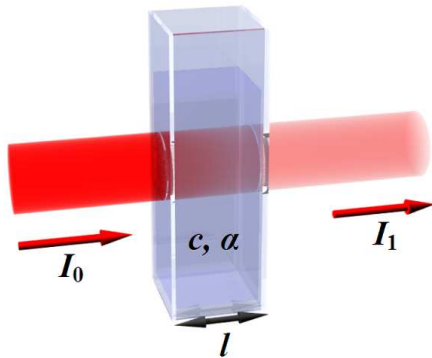
$$T = I/I_0$$

KAAVA 11

I_0 = näytteeseen osuneen säteilyn intensiteetti

I = näytteen läpi menneen säteilyn intensiteetti

Säteilyn voimakkuus pienenee kullekin aineelle ominaisesti. Siihen vaikuttaa säteilyn aallonpituus, aineen pitoisuus ja ainekerroksen paksuus. Kuvan 2 mukaisesti absorboitunut säteily ja aineen läpi mennyt säteily voidaan yhdistää Lambert-Beerin laiksi.



KUVA 2. Lambert-Beerin laki (Wikipedia 2011, Hakusana: Beerin ja Lambertin laki.)

Kuvan mukaisesti Lambert-Beerin laki voidaan esittää yhtälönä kaavan 12 mukaisesti.

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon cl$$

KAAVA 12

A = absorbanssi

c = aineen pitoisuus

ε = aineen absorptiokerroin

l = säteilyn aineessa kulkema matka eli kyvetin paksuus

Lambert-Beerin lain mukaan aineen pitoisuus on suoraan verrannollinen absorbanssiin. Tietyt mittalaitteet mittaavat transmittansia, joten laitteet muuttavat sen absorbanssiksi ja edelleen pitoisuudeksi. Kaavassa 13 on esitetty absorbanssin ja transmittanssin välinen yhteys.

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = -\lg T$$

KAAVA 13

Kaavan avulla voidaan laskea absorbanssi ja vastaavasti transmittanssi. Absorbanssi voidaan myös laskea transmittanssiprosentin mukaan. (Kekarainen 2009, 37–40.)

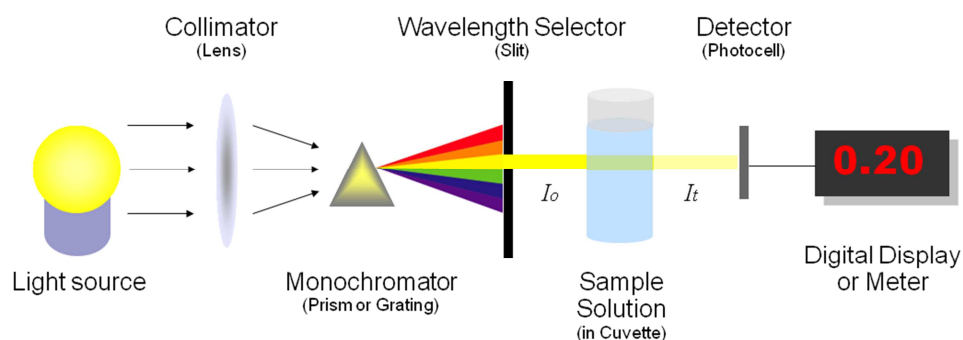
6 UV/VIS-SPEKTROFOTOMETRIA

Ultraviolettivalon ja näkyvän valon mittauksien aallonpituusalueena toimii 190–1100 nm. Mittausaallonpituuden alaraja 190 nm johtuu siitä, että optiset materiaalit, kuten lasi, liuottimet ja ilman happi, absorboivat kaiken säteilyn, jonka aallonpituus on alle 190 nm. Spektrofotometrin säteilyn tunnistin eli detektori määrittää käytettävän säteilyn aallonpituuden ylärajan, joka voi olla 1100 nm. (Kekarainen 2009, 45–48.)

UV/VIS-spektrofotometrillä mitataan aineeseen tulevan ja aineen läpi päästämän säteilyn intensiteettien suhdetta aallonpituuden funktiona (Kekarainen 2009, 49). Tutkittavan aineen absorptiot saadaan selville, kun poistetaan taustan absorptio eli laite nollataan tai ajetaan pohjaviiva ennen muita mittauksia. (Kekarainen 2009, 49.)

6.1 UV/VIS-spektrofotometrin rakenne

UV/VIS-spektrofotometri koostuu käytännössä kahdesta laitteesta: spektrometrasta ja fotometrasta. Spektrometri on laite, joka tuottaa, hajottaa ja mittaa valoa, kun taas fotometri on fotoelektrinen detektori, joka mittaa valon intensiteettiä. Kuvassa 3 on esitetty kaavakuvana UV/VIS-spektrofotometrin rakenne.



KUVA 3. UV/VIS-spektrofotometrin rakenne (UV/VIS- spektrofotometrin rakenne 2011.)

Spektrofotometri koostuu monista pääosista. UV/VIS-spektrofotometrin pääosat ovat

- valonlähde
- monokromaattori
- näytetila
- ilmaisin eli detektori
- vahvistin.

Laite voi toimia yksisädelaitteena, jolloin poistetaan taustan vaikutus vain yhdellä aallonpituudella. (UV/VIS-spektrofotometrin rakenne 2011;Kekarainen 2009, 52.)

Laite voi myös olla kaksisädelaitte, eli säteily kulkee vuorotellen referenssiaineen ja tutkittavan aineen läpi. Tällöin taustan vaikutus saadaan poistettua mittauksen aikana. Lisäksi on niin sanottuja kiinteän aallonpituuden laitteita, eli mittauksissa käytetään vain yhtä aallonpituutta kerrallaan. Kiinteän aallonpituuden laitteet ovat yleensä yksisädelaitteita. (Kekarainen 2009, 52–54.)

6.2 Valonlähteet

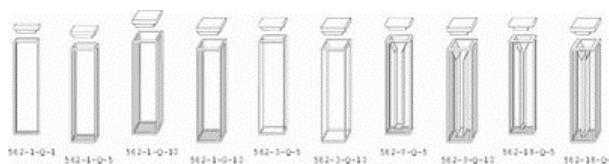
Näkyvän valon alueella 380 nm - 780 nm käytetään volframi- tai volframihalogeenilamppua. Volframilamppu sisältää volframihehkulangan ja inertin täytekaasun, kuten heliumin tai typen. Volframihalogeenilamput täytekaasuun on lisätty jotain halogeenia, kuten jodia. Haihtuessaan volframi reagoi halogeenin kanssa ja syntyy volframihalogenideja, jotka törmätessään kuumaan hehkulankaan hajoavat, jolloin volframi palaa takaisin hehkulankaan. Volframi-halogeenilamput ovat pidempi-ikäisiä kuin volframilamput. Lamppujen vanhetessa lampun lasi tummuu haihtuneesta volframista eli säteilyn energia vähenee. Lopulta lampun lanka katkeaa ja lamppu lakkaa toimimasta. (Kekarainen 2009, 56.)

6.3 Monokromaattori

Monokromaattori on komponentti, joka erottelee lampun lähettämästä säteilystä halutun aallonpituusalueen tai aallonpituuden. Tavallisissa spektrofotometreissä säteily ohjataan valonlähteestä suoraan monokromaattoriin ja siitä näytteeseen. Yksinkertaisimmillaan halutun aallonpituusalueen erottaminen tapahtuu sopivalla suodattimella, jolloin siirtyminen aallonpituusalueelta toiselle vaatii suodattimen vaihtamista. Spektrofotometriä monokromaattori voi koostua sisään- ja ulostuloraoista, joiden kautta säteily ohjataan monokromaattoriin ja sieltä pois. Rakojen leveyttä voi säätää. (Kekarainen 2009, 59; Patrikainen 2011, 4.)

6.4 Näytetila

Monokromaattorissa tarkennettu säde ohjataan kvartsi-ikkunan läpi näytetilaan. Yleensä mitataan nestemäisiä näytteitä, jotka kaadetaan tai imetään näyteastiaan. Näyteastia eli kyveti laitetaan kyvettitelineeseen tai läpivirtauskyvetillä imetään näyte kyvetiin, jolloin laite mittaa sen automaattisesti. Kuvassa 4 on erimallisia kvartsikyvettejä.



KUVA 4. Erimallisia kvartsikyvettejä (Kyvetit 2011.)

Kyvettejä on muodoltaan erilaisia, kuten pyöreitä ja suorakulmaisia. Niitä on myös eri tilavuuksisia ja kokoisia tarpeen mukaan käytettäväksi. (Kekarainen 2009, 65; Patrikainen 2011, 5.)

6.5 Detektorit

Detektorissa aineen läpi kulkenut säteilyenergia muunnetaan sähkövirraksi. Spektrofotometreissä säteilyenergian vastaanottajana voi toimia valokenno,

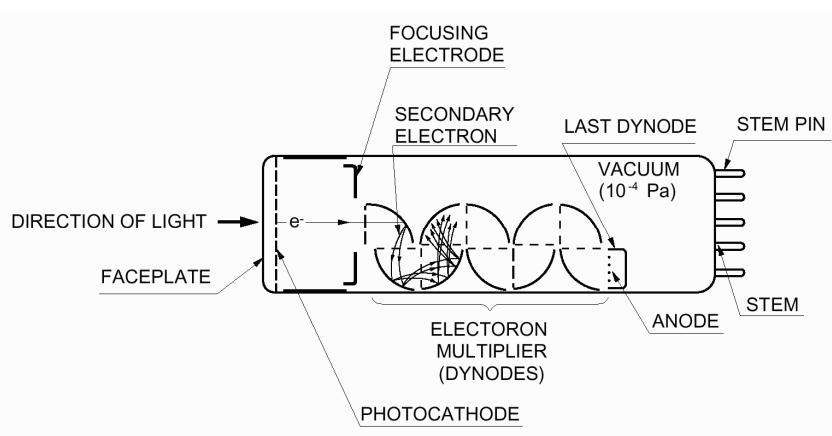
valomonistin tai valodiodi eli fotodiodi. Detektorin ominaisuudet vaikuttavat spektrofotometrisen menetelmän tarkkuuteen ja toistotarkkuuteen. (Kekarainen 2009, 70–74.)

6.5.1 Valokenno

Valokennossa on tyhjiössä valoherkällä materiaalilla päällystetty katodi ja anodi, joiden välille on kytketty jännite. Näytteen läpi tuleva säteily ohjataan kvartsi-ikkunan läpi katodille. Tällöin katodista irtoaa elektroneja ja jännitteen avulla ne kerätään anodille. Syntynyt sähkövirta on suoraan verrannollinen säteilymäärään. (Kekarainen 2009, 70.)

6.5.2 Valomonistin

Valomonistin on myös tyhjiössä oleva valokenno. Valomonistimessa on katodin ja anodin välissä useita elektroneja monistavia dynodeja. Kuvassa 5 on esitetty valomonistinputken toimintaperiaate.



KUVA 5. Valomonistinputken toimintaperiaate (Valomonistinputki 2011.)

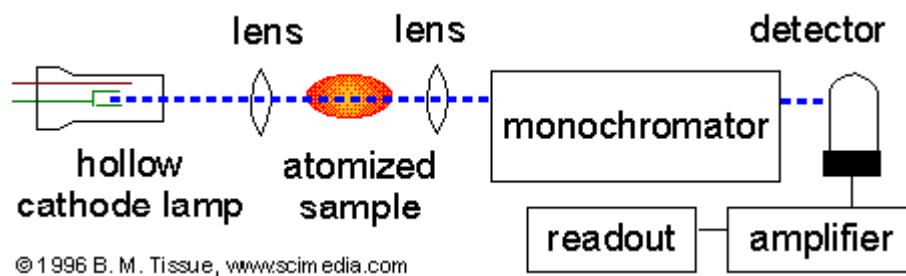
Säteilyn osuessa valoherkälle katodille elektroni irtoaa ja sinkoutuu jännitteen ansiosta ensimmäiselle dynodille. Tällöin dynodilta irtoaa muutamia sekundääri elektroneja, jotka osuvat seuraavalle dynodille ja niin edelleen. Syntyneen sähkövirran vahvistus riippuu käytettävästä jännitteestä, joka voi nousta 1000 - 1500 volttiin. Muodostuneen sähkövirran vahvistus voi olla jopa miljoonakertainen. Valomonistinputki on hyvä detektori, koska sen suori-

tuskyky riittää koko UV/VIS- alueelle, se on herkkä ja kohinataso on alhainen. (Kekarainen 2009, 71; Patrikainen 2011, 8.)

7 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA

Atomiabsorptiospektrometria on alkuaineiden määrittämissä menetelmät, jotka perustuvat vapaiden atomien kykyyn absorboida säteilyenergiaa (Kekarainen 2009, 4). Analyysimenetelmät perustuvat siihen, että näytteen sisältämät yhdisteet hajotetaan atomitilaan ja atomihöyryyn kohdistetaan tutkittavalle alkuaineelle sopivaa säteilyä. Absorptio noudattaa Lambert-Beerin lakia, eli absorptio on suoraan verrannollinen mitattavan aineen pitoisuuteen. Käytettävä säteily on UV-valon ja näkyvän valon aallonpituusalueella. Atomiabsorptiotekniikka jaetaan ryhmiin sen mukaan, miten aine saadaan atomimuotoon. Tekniikoita ovat liekkitekniikka (FAAS), grafiittiuunitekniikka (GFAAS), kylmähöyrytekniikka (CVAAS), hydriditekniikka (HGAAS) ja myös muita erikoistekniikoita. Tässä työssä keskitytään liekkitekniikkaan. (Kekarainen 2009, 17; Patrikainen 2011, 4.)

AAS-tekniikalla voitaisiin määrittää kaikki alkuaineet, mutta mittauksia on vaikea tehdä alle 200 nm:n aallonpituusalueella. Kyseisellä aallonpituusalueella ilman happi ja kuumat kaasuliekit alkavat absorboida. Kuvassa 6 on atomiabsorptiospektrofotometrin perusrakenne.



KUVA 6. Atomiabsorptiospektrofotometrin rakenne (Atomic absorption spectroscopy 2011.)

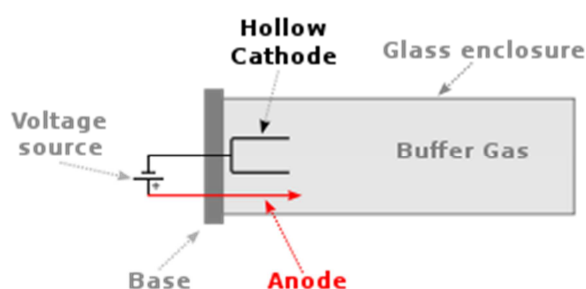
Atomiabsorptiospektrofotometrin pääkomponentteja ovat valonlähde eli säteilylähde, atomisaattori eli näytetila, monokromaattori, detektori ja vahvistin sekä tulostin eli tietokone. (Kekarainen 2009, 18; Patrikainen 2011, 5.)

Valonlähde lähettää puhdasta teräväviivaista emissiospektriä. Säteily ohjataan atomisaattoriin, jossa höyrytilassa olevat tutkittavan alkuaineen atomit absorboivat säteilyä. Absorboitumatta jäänyt säteily ohjataan raon kautta monokromaattoriin, joka erottaa halutun aallonpituuden ja ohjaa sen detektorille. Detektorina oleva valomonistinputki muuttaa säteilyn sähkövirraksi. Vahvistin vahvistaa sähkövirran ja signaali voidaan mitata. (Patrikainen 2011,6–7.)

7.1 Valonlähteet

Atomit pystyvät absorboimaan vain sellaista säteilyä, jonka aallonpituus on hyvin kapean aallonpituusalueen sisällä (Patrikainen 2011, 7). Tämän vuoksi valonlähteen täytyy lähettää hyvin teräväviivaista emissiosäteilyä halutulla aallonpituusalueella. Valonlähteen emissioviivan puolileveyden tulee olla pienempi kuin absorptioviivan puolileveys (Patrikainen 2011,7). Säteilylähteenä käytetään yleisesti ontokatodilamppuja eli HCL- lamppuja ja elektroditomia purkauslamppuja eli EDL-lamppuja. (Kekarainen 2009, 22; Patrikainen 2011,7.)

Ontokatodilamppu on eniten käytetty lamppu atomiabsorptiotekniikassa. Kuvassa 7 on esitetty ontokatodilampun rakenne.



KUVA 7. Ontokatodilampun rakenne (Wikipedia 2011, Hakusana: Hollow-cathode lamp)

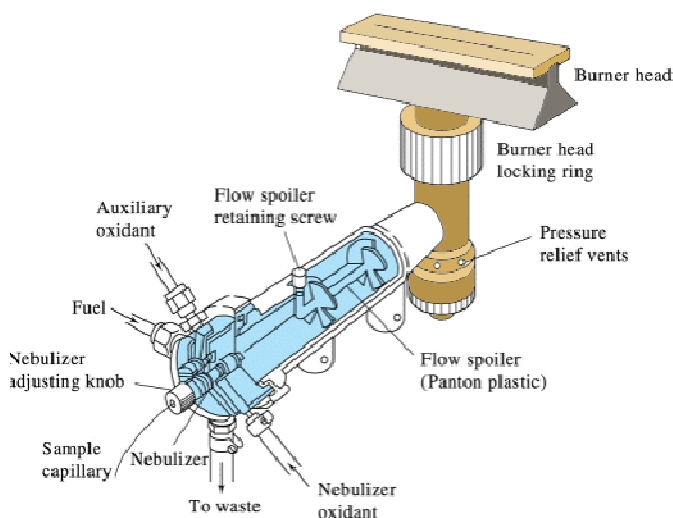
Ontokatodilamppu on valmistettu lasiputkesta, jonka päässä on lasi- tai kvartsi-ikkuna. Putken sisällä on ontion sylinterin muotoinen katodi, joka on valmistettu tutkittavasta alkuaineesta eli lähinnä metalleista. Ontion sylinterin

sisäosa on myös voitu pinnoittaa tutkittavalla metallilla. Katodin välittömään läheisyyteen on sijoitettu anodi. Lampussa on täytekaasuna yleensä joko argon tai neon 0,5 - 1,3 kPa:n paineessa. Täytekaasun kriteerinä on se, että kaasun emissioviivat eivät saa osua päällekkäin määritettävien alkuaineiden spektriviivojen kanssa. (Kekarainen 2009, 24; Patrikainen 2011, 8.)

Kytettäessä 100 - 400 V:n jännite katodin ja anodin välille täytekaasu ionisoituu. Positiiviset täytekaasuionit törmäilevät negatiiviseen katodiin ja irrottavat siitä metalliatomeja. Atomit törmäilevät täytekaasun ioneihin, jolloin ne virittyvät ja palatessaan perustilaan metalliatomit lähettävät katodimateriaalin puhdasta emissiospektriä. (Kekarainen 2009, 25.)

7.2 Liekkiatomisaatio

Aineet voidaan saada atomimuotoon usealla eri tekniikalla. Atomisointitekniikan valintaan vaikuttaa tutkittava alkuaine ja alkuaineen pitoisuus näytteessä. Liekkiatomisaatiota varten on olemassa erilaisia polttimia, mutta yleisin on esisekoituspoltin. Kuvassa 8 on polttimen kaavakuva.



KUVA 8. Liekkiatomisaatiossa käytettävä poltin (Poltin 2011.)

Näyte syötetään liekkiin ohuen kapillaarin kautta. Sumutuksessa näyte muuttuu pisaroiksi ja sekoittuu palavaan kaasuun. Syntynyt seos johdetaan polttimeen, jolloin tapahtuu atomisoituminen. Tätä menetelmää kutsutaan epä-

suoraksi sumutukseksi. Epäsuoran sumutuksen menetelmässä on sekoituskammio sumuttimen ja polttimen välissä. (Patrikainen 2011, 11.)

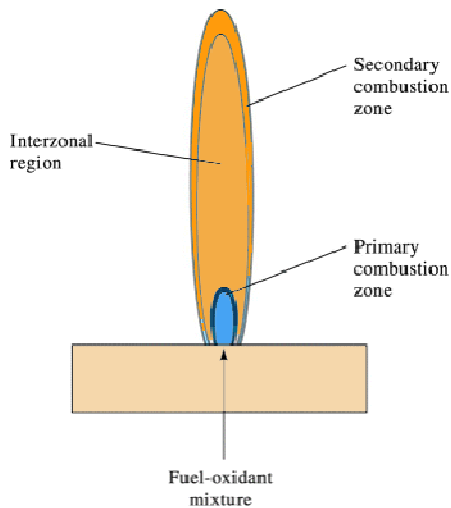
Liekkiatomisaatiossa käytetään eniten pneumaattisia sumuttimia, joissa kantajakaasu, yleensä paineilma, virtaa ulos sumuttimesta näytekapillaariputken ympäriltä lähes äänennopeudella. Kaasun virtaus hajottaa näytteen pisaroiksi, jotka samalla sekoittuvat kantajakaasuun. Näyte- ja standardiliuosten täytyy olla fysikaalisilta ominaisuuksiltaan samanlaisia. Mitattavien liuosten tulee olla myös laimeita, jotta sumuttimeen ja polttimeen ei kiteytyisi suoloja. (Patrikainen 2011, 12.)

7.2.1 Kaasuseokset

Liekkiatomisaatiossa voidaan käyttää erilaisia kaasuja, jotta saadaan tarvittavanlaatuinen liekki. Yleisimmin käytetty kaasuseos liekissä on ilma-asetyleenil liekki. Tämän kaasuseoksen liekki on laajalla alueella absorboimaton, mutta alle 230 nm:n aallonpituuksilla liekkikaasutkin alkavat absorboida. Muita kaasuseoksia ovat mm. typpioksiduuli-asetyleenil liekki ja ilma-vetyliekki. Esimerkiksi aineille, jotka muodostavat helposti typen oksideja, kuten alkalimetallit, suositellaan typpioksiduuli-asetyleenil liekkiä. Polttimon raon leveys riippuu liekin muodostamiseksi käytettävästä kaasuseoksesta. Esimerkiksi ilma-asetyleenil liekillä polttimon raon leveys on 10 cm ja typpioksiduuli-asetyleenil liekillä 5 cm. (Kekarainen 2009, 33–37.)

7.2.2 Liekki

Liekin laatu vaikuttaa mittaustuloksiin. Kuvassa 9 on esitetty liekin eri vyöhykkeet.



KUVA 9. Liekin vyöhykkeet (Poltin 2011.)

Liekin alin vyöhyke on primäärinen reaktiovyöhyke eli vaippa. Sen jälkeen tulee välivyöhyke ja uloimpana on sekundäärinen reaktiovyöhyke eli huntu. Kaikki atomisoinnin vaiheet tapahtuvat samanaikaisesti liekin eri osissa noin 5 ms:ssa. Jos näyte ei atomisoidu täysin liekissä, perustilassa olevien atomien määrä vähenee ja valonsäteen tielle voi tulla kiinteitä partikkeleja, jotka voivat aiheuttaa valon sirontaa. Liekin lämpötilaa ei voi säätää paljon, ainoastaan noin 300 astetta. Liekin kemiallista ympäristöä voidaan muuttaa säätämällä kaasuvirtauksia joko pelkistäväksi tai hapettavaksi liekiksi. Esimerkiksi hapettavan liekin kaasuvirtauksina voi olla ilmaa 10 l/min ja asetyleeniä 2,5 l/min ja pelkistävänä liekinä liekin kaasuvirtauksina voi olla ilmaa 8 l/min ja asetyleeniä 4,5 l/min. Liekkimenetelmällä saadaan mitattua alkuainepitoisuudet mg/l. (Kekarainen 2009, 42; Patrikainen 2011 16.)

8 KÄYTETYT LAITTEET, VÄLINEET JA KEMIKAALIT

Taulukkoon 2 on listattu käytetyt välineet ja laitteet menetelmien validoinnissa.

TAULUKKO 2. Käytetyt välineet ja laitteet

Laiteet/välineet	Merkki ja malli	Ominaisuudet
Analyysivaaka	Mettler Toledo AB304-S/Fact	Kalibroitu 17.9.2010
Yläkuppivaaka	AND HF-3006	Max 310 g, d=0,001 g
Mäntäpipetti	Biohit Proline 1-5 ml	
Mäntäpipetti	Brand 100-1000 µl	
Mäntäpipetti	VWR 5-50 µl	
Täyspipetti	Fortuna Germany 2000 25 ml	DIN AS, EX+15 s 20°C, 25 ml ±0,03 ml
Täyspipetti	Brand ISO 648 10 ml	10±0,03 ml Ex 20°C
100 ml mittapullo	SUPERIOR Germany	NS 14 Boro 3,3, ±0,12 w ln 20°C A

8.1 Wad-syanidimenetelmän validointi

WAD- syanidin validoinnissa käytetyt laitteet, välineet ja kemikaalit on listattu taulukkoon 3.

TAULUKKO 3. Käytetyt laitteet ja välineet

Laite/välineet	Merkki ja malli
Spektrofotometri	Hitachi U-3200 spectrophotometer
Lämpöblokki	DR Lange thermostat LT 1W
Kvartsikyvetti	OG -6030-

Validoinnissa käytettiin myös taulukkoon 4 listattuja kemikaaleja. Taulukossa 4 on ilmoitettu kemikaaleille olennaiset tiedot.

TAULUKKO 4. Käytetyt kemikaalit

Kemikaali	Molekyylikaava	Valmistaja	Laatu	M (g/mol)	Tuotenumero
Kaliumsyaniidi	KCN	Riedel-de Haën	pro analys	65,12	Lot: 70520
Natriumhydroksidi	NaOH	Merck	pro analys	40,00	1.06482.1000
Nikkelisulfaatti heptahydraatti	NiSO ₄ *7H ₂ O	Fisher Scientific international	Analytical reagent	117,90 7	Batch: 9632560 448
Dietyleenitriamiini-pentaetikkahappo (DTPA)	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀			393,35	CAS: 67-43-6
Natriumboraatti	Na ₂ B ₄ O ₇	Acros Organics		201,22	CAS: 1330-43-4
1,2 % Pikriinihappoliuos	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	VWR			84512.260
TSP-vesi (täysisuola puhdas vesi)	H ₂ O				
Natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	Oy FF-Chemicals AB	pro analys	105,99	CAS: 497-19-8

8.2 Kultamenetelmien validointi

Kultamääritysten validoinnissa käytetyt välineet ja laitteet on listattu taulukkoon 5.

TAULUKKO 5. Käytetyt laitteet ja välineet

Laite/välineet	Merkki ja malli	Ominaisuudet
FAAS	PerkinElmer AAnalyst 300	
FAAS:n onttokatodilamppu	PerkinElmer	Au operating 10 mA, max 15 mA
Magneettisekoittaja	VWR VMS-A	
100 ml erlenmayer-pullo	VWR	Borosilicate glass 3,3

Validoinnissa käytetyt kemikaalit on listattu taulukkoon 6.

TAULUKKO 6. Käytetyt kemikaalit

Kemikaali	Molekyylikaava	Valmistaja	Laatu	M (g/mol)	Tuotenumero	Huomiot
Kultastandardi: Gold AAS standard solution 1000 mg/l Au in 2 M HCl		Reagecon				Ärsyttävä
TSP-vesi (täysisuola puhdas vesi)	H ₂ O					
Di-isobutyylimketoni	C ₉ H ₁₈ O	Merck	For synthesis	142,24	8.1883 1.1000	Ärsyttävä
Dibutyylisulfidi	C ₈ H ₁₈ S	Merck	For synthesis	148,29	8.2025 2.0100	Ärsyttävä
Suolahappo 37%	HCl	Scharlau	Reagent grade, ACS,ISO	36,46	Lot: AC0741 2500	Syövyttävä
Typpihappo 65%	HNO ₃	Merck		63,01	1.0045 6.2500	Syövyttävä, hapettava
Kaliumpermanganaatti	KMnO ₄	Merck	pro analysis	158,04	Lot: 369058 4	Hapettava

9 WAD-SYANIDIMENETELMÄN VALIDOINTI

Wad-syanidin määrittämiseksi voidaan kolorimetrisessä menetelmässä käyttää pikriinihappoa. Syanidin läsnä ollessa pikriinihappo pelkistyy värilliseksi isopurppurahapoksi. Menetelmässä syanidi muodostaa heikon kompleksionin nikkelin kanssa. Kompleksi-ionin ligandin vaikutuksesta syanidi irtaana nikkelin muodostamasta heikosta kompleksista ja syanidi vapautuu reagoi-
den pikriinihapon kanssa. Syanidia, joka on sitoutunut rautaan tai kobolttiin, ei mitata tällä menetelmällä. (Syanidin määrittäminen 2011.)

9.1 Mittausalueen määrittäminen

Mittausalueen määrittämisessä etsitään pitoisuutta, jolla standardisuora lähtee kaartumaan. Mittausaluetta etsittiin valmistamalla kalibrointisuora, jossa vä-
kevin liuos oli 80 mg/l. Taulukossa 7 on esitetty standardien pitoisuudet mit-
tausalueen määrittämistä varten.

TAULUKKO 7. Standardien pitoisuudet

Std (mg/l)
0
0,5
1
2
3
4
5
10
15
20
40
80

0–20 mg/l standardeista tehtiin 2 toistoa kalibrointisuoraa varten, mitä käytetään kaikissa mittauksissa. Standardit 40 mg/l ja 80 mg/l tehtiin vain lineaari-
sen mittausalueen määrittämistä varten. Standardit mitattiin nollanäytettä
vastaan aallonpituudella 520 nm.

9.2 Toteamis- ja määritysrajan määrittäminen

Toteamis- ja määritysrajan määrittämistä varten valmistettiin standardi 1 mg/l ja laimeahko näyte. Määrittämisen näytteenä toimi tietyntyyppinen jäte, josta tehtiin laimennos 1:200. Standardista ja näytteestä tehtiin kymmenen toistoa toteamis- ja määritysrajan määrittämiseksi. Näytteet ja standardit mitattiin nollanäytettä vastaan aallonpituudella 520 nm.

9.3 Toistokokeet

Toistokokeissa oli näytteinä laadunvalvontanäyte, kaksi eri näytettä ja lisäysmenetelmät näytteille. Jokaiselle päivälle tehtiin uusi 1000 mg/l syanidikantaliuos, josta laimennettiin laadunvalvontanäytteet. Taulukossa 8 on toistokokeiden näytteet mittauksia varten.

TAULUKKO 8. Toistokokeiden näytteet

Näyte	Pitoisuus (mg/l)
nolla	0
QC 1	1
QC 2	4
QC 3	10
N1	Laimennos 1:100
N1lisäys 1	Lisäys 1
N1 lisäys 2	Lisäys 4
N1 lisäys 3	Lisäys 10
N2	Laimennos 1:200
N2 Lisäys 1	Lisäys 1
N2 lisäys 2	Lisäys 4
N3 lisäys 3	Lisäys 10

Näytteistä tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä kolmena eri päivänä.

10 KULTAMÄÄRITYSTEN VALIDOINTI

Kulta määritettiin kahdella eri menetelmällä: uuttamalla di-isobutyryliketonin ja dibutyylisulfidin seoksella syanidiliuoksesta sekä liuottamalla jauhemaisesta näytteestä. Validoinnissa tutkittiin vain menetelmien tarkkuutta, oikeellisuutta ja toistotarkkuutta.

10.1 Kullan määrittäminen liuottamalla jauhemaisesta näytteestä

Menetelmässä aluksi tehtiin kuningasvesiliuos lisäämällä TSP-vettä, väkevää suolahappoa ja väkevää typpihappoa. Jauheessa oleva kulta muodostaa kuningasveden kanssa $[\text{AuCl}_4]^-$ -kompleksin, joka uuttuu DiBk/DBS-liuokseen.

10.2 Kullan määrittäminen uuttamalla syanidiliuoksesta

Menetelmässä syanidi poistetaan liuoksesta kaliumpermanganaatin pelkistysreaktiolla. Reaktio tapahtuu kaavan 14 mukaisesti.



Reaktioyhtälöstä nähdään, että kaliumpermanganaatin avulla muodostuu syanaatti-ioni, joka on vähemmän myrkyllinen kuin syanidi-ioni. Kaliumpermanganaatin avulla vapautettu kulta muodostaa kuningasvedessä $[\text{AuCl}_4]^-$ -kompleksin, joka uuttuu DiBK/DBS-liuokseen. (Bellón 2005, 414.)

10.3 Toistokokeiden suoritus

Toistokokeiden avulla tutkittiin menetelmien tulosten tarkkuutta, toistotarkkuutta ja oikeellisuutta. Standardit, laadunvalvontanäytteet ja lisäykset näytteisiin tehtiin kaupallisesta 1000 mg/l kultaliuoksesta. Toistokokeiden standardit, laadunvalvontanäytteet ja näytteet on esitetty taulukossa 9.

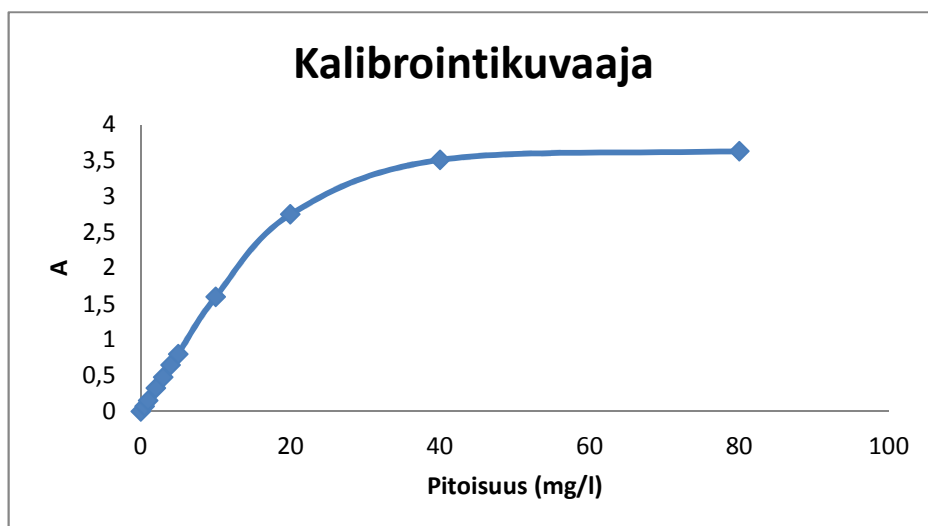
TAULUKKO 9. Toistokokeiden standardit ja näytteet

Näyte	Pitoisuus (mg/l)
std 1	0,5
std 2	1
std 3	10
std 4	20
Qc 1	0,5
Qc 2	1
Qc 3	10
N1	
N1 lisäys 1	lisäys 0,5
N2	
N2 lisäys 2	lisäys 0,5

Näytteitä oli toistotarkkuuskokeita varten kaksi, N1 oli jauhemainen näyte ja N2 oli syanidiliuos. Näytteinä oli aiemmin tutkitut Endominex Oy:n Pampalon kultakaivoksen kultasyanidijäte ja jauhettu näyte. Kummallekin näytteelle yksi lisäysmenetelmällä tehty näyte. Näytteistä, lisäysmenetelmällä tehdyistä näytteistä ja laadunvalvontanäytteistä tehtiin kolme toistoa kolmena eri päivänä.

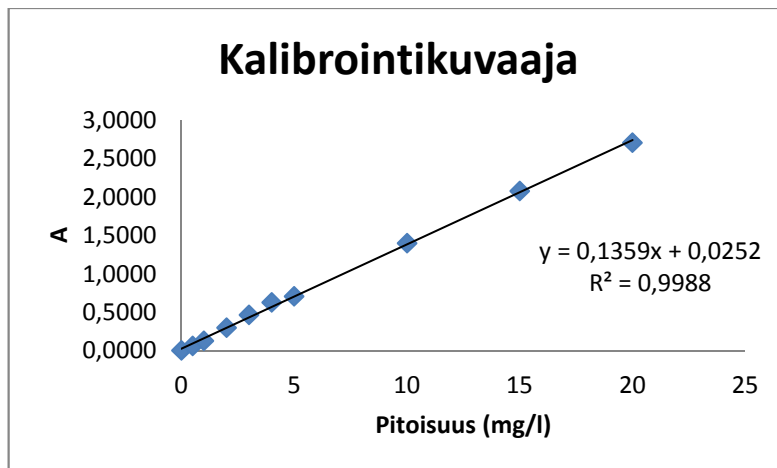
11 WAD-SYANIDIN VALIDOINNIN YHTEENVETO

Mittausalueen määrittämiseksi tehtiin 10 pisteen kalibrointisuora. Liitteessä 1 on taulukoitu kalibroinnin mittaustulokset. Kuvassa 10 on kalibrointikuvaaja.



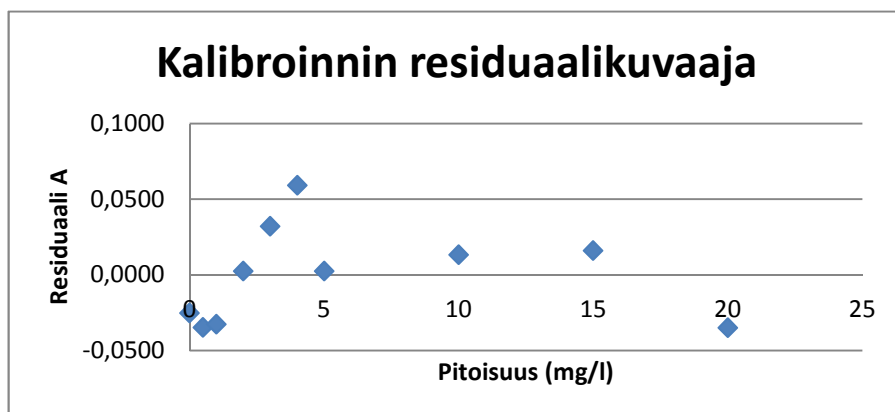
KUVA 10. Kalibrointikuvaaja

Kuvaajasta nähdään, että kalibrointisuora alkaa kaartua sellaisen standardin kohdalla, jonka pitoisuus on 30 mg/l. Lineaarinen mittausalue on tällöin 20 mg/l asti. Kalibrointisuora, jota käytettiin kaikissa mittauksissa, tehtiin 20 mg/l asti ja 2 toistolla. Tulokset mittauksista ovat taulukoituna liitteessä 1. Kalibrointikuvaajan mittauksista laskettiin keskiarvo ja niistä tehtiin kalibrointisuora, jota käytettiin kaikissa mittauksissa. Liitteessä 1/2 on kalibrointimittauksen keskiarvot taulukoituna. Kuvassa 11 on kaikissa mittauksissa käytetty kalibrointikuvaaja.



KUVA 11. Mittauksissa käytettävä kalibrointikuvaaja

Kalibrointikuvaaja on onnistunut hyvin, kun korrelaatiokerroin on 0,9988. Kuvassa 12 on kalibrointisuoran hyvyyttä kuvaava residuaalikuvaaja.



KUVA 12. Kalibroinnin residuaalikuvaaja

Residuaalikuvaaja ei ole kovin hyvä, koska pisteet eivät ole tasaisesti jakautuneet nollaviivan molemmille puolille. Suora voisi olla parempi, jos olisi vähemmän pisteitä. Kalibrointikuvaajaa tehtäessä saatiin myös määritettyä menetelmän herkkyys, jonka tulokset ovat taulukossa 10.

TAULUKKO 10. Menetelmän herkkyys

Herkkyys kulmakertoimena	0,1359
Herkkyys CN mg/l	0,000736

Herkkyys CN mg/l on laskettu jakamalla laitteen antama pienin absorbanssi lukema 0,0001 suoran kulmakertoimella. Teoriassa menetelmän herkkyys on 0,000736 mg/l.

11.1 Toteamis- ja määritysrajan määrittämisen tulokset

Toteamis- ja määritysrajan määrittämisessä tehtiin 10 toistoa 1 mg/l pitoisesta standardista ja näytteestä. Toteamis- ja määritysrajamittausten tulokset ovat liitteessä 4. Standardissa ja näytteessä oli kaksi mittausta, jotka poikkesivat merkittävästi muista mittauksista, joten ne poistettiin laskuista. Taulukossa 11 ovat mittaustulokset ja lasketut toteamis- ja määritysrajat.

TAULUKKO 11. Toteamis- ja määritysrajamittausten tulokset

Näyte	A 1 mg/l	Pitoisuus 1 mg/l (mg/l)	A Näyte	Pitoisuus näyte (mg/l)
1	0,1467	0,8940	0,1879	1,1972
2	0,1423	0,8617	0,1935	1,2384
3	0,1391	0,8381	0,1793	1,1339
4	0,1416	0,8565	0,1762	1,1111
5	0,1465	0,8926	0,1793	1,1339
6	0,1502	0,9198	0,1790	1,1317
7	0,1475	0,8999	0,1861	1,1840
8	0,1478	0,9021	0,1756	1,1067
Keskiarvo	-	0,8831	-	1,1546
Keskihajonta	-	0,0278	-	0,0467
Toteamisraja (LOD)	-	0,0833	-	0,1401
Määritysraja (LOQ)	-	0,2775	-	0,4670

Toteamis- ja määritysraja on pienempi standardilla kuin näytteellä. Toteamis- ja määritysrajan avulla saatiin määritettyä mittausalue ja lineaarinen mittausalue. Taulukossa 12 on esitetty tulokset mittausalueesta.

TAULUKKO 12. Mittaustulosalue

Mittaustulosalue	0,2775-30 mg/l
Lineaarinen mittaustulosalue	0,2775-20 mg/l

Menetelmän lineaarinen mittaustulosalue on laaja. Tällä alueella menetelmällä saadaan luotettavia tuloksia.

11.2 Toistokokeiden tulokset

Liitteessä 2 on taulukoitu toistokokeiden tulokset, joissa näkyy mitattu absorbanssi ja kalibrointisuoran yhtälön avulla laskettu pitoisuus. Liitteessä 4 on varianssianalyysit jokaisesta näytteestä päivittäin. Varianssianalyyseistä saadaan tarvittavat tiedot hajontalaskuihin. Taulukossa 13 on saantokokeiden tuloksista minimiarvo, maksimiarvo, keskiarvo ja saantoprosentista vastaavat tulokset.

TAULUKKO 13. Toistokokeiden tulokset

Näyte	Viitearvo (mg/l)	Saatu pitoisuus (mg/l)			Saanto %		
		Min	Max	Keskiarvo	Min	Max	Keskiarvo
Qc 1	1	0,681	1,074	0,939	68,14	107,36	93,94
Qc 2	4	3,383	4,744	4,426	84,57	118,60	110,66
Qc 3	10	9,260	11,741	10,482	92,60	117,41	104,82
N1		0,762	1,254	1,072			
N1 lisäys 1	1	0,831	1,402	1,152	83,15	140,18	115,22
N1 lisäys 2	4	3,639	5,334	4,237	90,98	133,35	105,94
N1 lisäys 3	10	8,311	11,285	10,223	83,11	112,85	102,23
N2		0,249	0,586	0,462			
N2 lisäys 1	1	0,489	1,153	0,934	48,91	115,33	93,44
N2 lisäys 2	4	3,948	5,816	5,329	98,71	145,39	133,23
N2 lisäys 3	10	8,007	12,947	9,998	80,07	129,47	99,98

Tulokset ovat lähes viitearvojen mukaisia. Ainoastaan näytteen 2 toisessa lisäyksessä on hieman suurempi saantoprosentti kuin muissa. Taulukossa 14 on näytteiden rinnakkaisten määritysten suhteellinen keskihajonta, sarjan sisäinen hajonta (S_w), sarjojen välinen hajonta (S_b) ja kokonaishajonta (S_t).

TAULUKKO 14. Rinnakkaismääritysten hajonnat

Näyte	RSD %	sw-%	sb-%	st- %
Qc 1	16,72	7,18	2,69	7,67
Qc 2	11,03	7,78	0,86	7,83
Qc 3	9,55	5,00	1,35	5,18
N1	26,29	13,04	2,67	13,31
N1 lisäys 1	18,82	11,54	2,60	11,83
N1 lisäys 2	48,07	4,43	0,91	4,53
N1 lisäys 3	12,13	1,30	0,24	1,32
N2	20,83	25,46	2,87	25,63
N2 lisäys 1	28,16	6,64	5,32	8,51
N2 lisäys 2	13,67	12,27	1,27	12,33
N2 lisäys 3	16,25	21,08	0,93	21,10

Näytteiden suhteelliset keskihajonnat ovat melko suuria. Jos suhteellisen keskihajontaprosentin pitäisi olla <5 %, mikään tuloksista ei olisi hyväksyttävä. Suurin suhteellinen keskihajonta on näytteen 1 toisessa lisäyksessä, mutta sen totaalihajonta on pieni.

11.3 Menetelmän selektiivisyys

Selektiivisyys saadaan arvioitua vertaamalla kalibrointisuoran suoran yhtälön kulmakerrointa lisäysmenetelmän kalibrointisuoran kulmakertoimeen. Lisäyksistä tehtiin kuvaajat päivittäin mittausten keskiarvon perusteella. Lisäyskuvaajat ovat liitteessä 5. Kalibrointisuorien kulmakertoimet ovat lähellä toisiinsa, joten menetelmä on selektiivinen mitattavalle yhdisteelle.

11.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus arvioitiin käyttämällä satunnaisvirheen estimaattia eli näytteen totaalihajontaa ja systemaattisen virheen estimaattia eli huonointasaantoprosenttia takaisinsaantokokeista. Taulukossa 15 on mittausepävarmuudet näytteille.

TAULUKKO 15. Mittausepävarmuus näytteille

Mittausepävarmuus	Näyte 1	Näyte 2
u	35,80	41,97
Laajennettu mittausepävarmuus (U)	71,59	83,93

Mittausepävarmuuksista nähdään, että ne ovat arvioituna suuria. Ne osittain vahvistavat suuret hajonnat toistotarkkuusmittauksista.

12 KULTAMÄÄRITYSTEN VALIDOINNIN YHTEENVE- TO

Tulokset toistotarkkuuskokeista on taulukoitu liitteeseen 6. Taulukossa 16 on esitetty toistotarkkuuskokeista minimiarvot, maksimiarvot, keskiarvot ja saantoprosenteista myös vastaavat tulokset.

TAULUKKO 16. Tulokset toistokokeista

Näyte	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Saatu pitoisuus (mg/l)			Saanto %		
		Min	Max	Keskiarvo	Min	Max	Keskiarvo
Qc 1	0,5	0,424	0,489	0,464	84,80	97,80	92,82
Qc 2	1	0,885	1,040	0,950	88,50	104,00	94,99
Qc 3	10	9,744	10,980	10,291	97,44	109,80	102,91
N1		0,715	0,907	0,828			
N1 lisäys 1	0,5	0,320	1,186	0,815	64,07	237,27	163,02
N2		5,028	5,993	5,526			
N2 lisäys 1	0,5	-1,73	0,751	-0,134	-345,53	150,20	-26,76

Näytteen 1 laskuista ensimmäiseltä päivältä on poistettu yksi tulos, koska se poikkeaa merkittävästi muista tuloksista. Näytteen absorbanssikin oli 0,005 eli tulos ei ole luotettava. Tuloksista nähdään, että näytteiden lisäysmenetelmän tulokset eivät ole oikeellisia. Taulukossa 17 on esitetty keskihajontaprosentti, sarjan sisäinen hajontaprosentti (sw%), sarjojen välinen hajontaprosentti (sb%) ja kokonaishajontaprosentti (st%).

TAULUKKO 17. Hajontaprosentit tuloksista

Näyte	RSD %	sw-%	sb-%	st- %
QC 1	4,75	3,67	0,66	3,72
QC 2	5,10	6,67	0,62	6,70
QC 3	4,95	4,14	0,69	4,19
N1	14,32	22,12	4,05	22,49
N1 lisäys 1	32,99	15,81	4,05	16,32
N2	6,06	7,68	0,78	7,72
N2 lisäys 1	-619,24	-571,41	-31,97	-572,30

Tulosten laskemisen apuna on käytetty varianssianalyysia ja jokaisen näytteen varianssianalyysit ovat liitteessä 7. Tuloksista nähdään, että näyte yhden keskihajontaprocentti on suuri, samoin päivien sisäinen hajontaprocentti, mutta päivien välinen hajonta ei ole suurta.

13 POHDINTA

Työn tavoitteena oli validoida kullan rikastamonäytteiden analyysimenetelmät. Analyysimenetelminä olivat WAD-syanidin määrittäminen UV/VIS- spektrofotometrillä ja kullan analysoiminen rikastamon näytteistä atomiabsorptiospektrometrillä liekkitekniikka käyttäen.

13.1 Wad-syanidi-menetelmän validointi

Validointi onnistui hyvin. Kaikki validointisuunnitelmassa määritetyt validoinnin tutkittavat osa-alueet saatiin määritettyä. Toistokokeiden saantoprosenttien mukaan wad-syanidin määrittämisessä saadaan oikeellisia ja tarkkoja tuloksia. Pienillä lisäyksillä saantoprosentti oli suurempi, mutta pienillä lisäyksillä on suuremmat virhemahdollisuudet kuin suuremmilla lisäyksillä.

Toistotarkkuuskokeissa kaikilla näytteillä ja laadunvalvontanäytteillä oli suuret hajonnat. Hajontoihin voi osittain vaikuttaa syanidin herkkä hajoaminen valon ja ilman vaikutuksesta. Esimerkiksi mittapullot, joihin syanidistandardit tehtiin olivat voineet olla pöydällä tunnin ajan, ennen kuin niistä pipetoitiin koeputkiin näytteet. Standardien mittapullot olisi ehkä ollut syytä suojata valolta esimerkiksi alumiinifoliolla. Suuret hajonnat voivat johtua myös pipetin epätarkkuudesta, koska analyysieihin pipetoitiin näytteitä ja standardeja niin pieniä määriä.

Validointisuunnitelmaan oli tullut virhe. Validoinnissa käytettiin laadunvalvontanäytteenä samaa liuosta kuin standardeissa, kun olisi pitänyt käyttää erillistä syanidiliuosta tai kaupallista tunnetun pitoisuuden omaavaa liuosta. Laadunvalvontanäytteet olivat myös samanpitoisia kuin kalibrintisuoralle tehdyt standardit. Oikein tehtynä niiden pitäisi olla kalibrintipisteiden välissä.

Menetelmän validoinnissa olisi voinut tehdä näytteistä useampia toistoja päivittäin. Esimerkiksi 5 toistoa päivittäin näytteistä antaisi suuremman otoksen toistotarkkuuden tutkimiseen. Useat toistot päivän aikana eivät olleet mah-

dollisia välineiden vähyyden vuoksi, mutta mittaukset olisi voinut organisoida paremmin useammalle päivälle.

13.2 Kultamäärittysten validointi

Analyysit antoivat saantoprosentin mukaan oikeellisia tuloksia laadunvalvontanäytteille. Kultalisäys onnistui paremmin jauhemaisessa näytteessä, mutta lisäysmenetelmän tulokset poikkeavat kuitenkin paljon viitearvosta. Kultalisäyksen pitoisuus oli aika pieni, joten pienillä pitoisuuksilla tulokset poikkeavat. Toistotarkkuuskokeissa olisi pitänyt vielä tehdä lisäysmenetelmällä lisäykset 1 mg/l ja 5 mg/l. Silloin olisi saatu paremmin selville toimivatko lisäykset.

Syanidinäytteessä 0,5 mg/l kultalisäys ei onnistunut. Käsittelyn jälkeen mittaukset antoivat samanpitoisia tuloksia kuin näytteelle. Lisätyn kullan pitoisuus on voinut olla liian pieni tai lisäysmenetelmän lisäykset on laskettu väärin. Kultalisäys olisi pitänyt tehdä natriumkultasyanidiliuoksesta eikä happoliuoksesta, joten se on voinut vaikuttaa tuloksiin. Voi myös olla, että kaikkea kulta ei ole saatu uutettua orgaaniseen faasiin. Toisaalta kultasyanidinäytteelle saatiin toistettavat tulokset ilman lisäystä.

Menetelmien toistettavuus on hyvä, kun suhteellinen keskihajontaprosentti oli 5 prosentin luokkaa. Ainoastaan jauhemaisessa näytteessä oli suurempi suhteellinen keskihajontaprosentti 14,32. Tämä voisi johtua erilaisista punnitustuloksista tai näytteenotosta. Jauhemainen näyte pitäisi sekoittaa hyvin pussissa ennen kuin ottaa näytteen, koska raskaana alkuaineena kulta menee yleensä pohjalle.

Validointisuunnitelmaan tuli kullan määrittäksessä samanlainen virhe kuin WAD-syanidin validoinnissa. Laadunvalvontanäytteinä käytettiin samaa 1000 mg/l kaupallista kultaliuosta kuin standardeissa ja laadunvalvontanäytteiden pitoisuudet olivat samat kuin kalibrintisuoran standardeissa. Oikein tehtynä laadunvalvontanäytteiden pitoisuudet pitäisi olla kalibrintipisteiden välissä.

Validointiin pitäisi vielä tehdä ainakin kaksi eripitoista lisäystä, esimerkiksi 1 mg/l ja 5 mg/l. Näytteelle voisi tehdä vielä useampia toistoja, jotta saataisiin suurempi otos tulosten hajontojen laskuun. Validointi oli haastavaa, koska näytteiden käsittely vei paljon aikaa. Mittaustulokset on koottu useilta eri päiviltä, koska välineiden vähyden vuoksi ei ollut mahdollista tehdä kaikkia mittauksia kolmena eri päivänä peräkkäin. Mittaukset olisi ehkä voinut organisoida paremmin eri päville, jolloin näytteitä olisi ehtinyt tekemään enemmän lisäysmenetelmällä.

LÄHTEET

Antikainen, P.J 1967. Epäorgaaninen kvalitatiivinen analyysi. Porvoo: WSOY.

Atomic absorption spectroscopy 2011. Saatavissa:
<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/spec/atomic/aa.htm>. Hakupäivä:
21.8.2011.

Bellón, F– Fernández, B – Sancho J. P 2005. Developments of an alternative technology to remove cyanide from mining wastewater. 9th international mine water congress, Espanja, 2005.

Donato, D.B – Nichols O. – Possingham, H. – Moore, M. – Ricci, P.F – Noller, B.N. 2007. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. Enviroment international.

Ehder, Tapio. 2005. Kemian metrologian opas. J6. Helsinki: Metrologian Neuvottelukunta.

Kekarainen, Pirkko 2009. Spektrometria 1. Opintojakson luentomonisteet keväällä 2009. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.

Kulta 2011. Saatavissa:
<http://gold.bullionvault.com/How/GoldProperties#section-GoldProperties-GoldSPhysicalQuantities>. Hakupäivä 6.9.2011.

Kullan käyttö 2011. Saatavissa:
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=598>. Hakupäivä: 6.9.2011.

Kullan ominaisuudet 2011. Saatavissa:
<http://www.lenntech.com/periodic/elements/au.htm#Health%20effects%20of%20gold>. Hakupäivä: 6.9.2011.

Kyvetit. 2011. Saatavissa: <http://www.krackeler.com/products/1092-Cuvettes/21695-Starna-Spectrophotometer-and-Fluorimeter-Cuvettes.htm>.
Hakupäivä: 20.8.2011.

Laitinen, Risto - Toivonen, Jukka 1998. Yleinen ja Epäorgaaninen kemia. 12. muuttumaton painos. Jyväskylä: Gummerrus Kirjapaino Oy.

Laivakankaan ympäristölupa 2009. Saatavissa:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=112071&lan=fi>. Hakupäivä:
25.9.2011.

Patrikainen, Tapio. 2011. ELY- keskuksen kaivoslaborantti te- koulutus.
Kurssin luentomonisteet kesällä 2011. Oulu: Oulun seudun ammattiopisto.

Syanidi 2011. Saatavissa:
http://www.cyanidecode.org/cyanide_sampling.php. Hakupäivä: 6.9.2011

Syanidin määrittäminen 2011. Saatavissa:
<http://www.infomine.com/publications/docs/CyanideMethodPicricAcid2.pdf>.
Hakupäivä: 31.8.2011.

Poltin 2011. Saatavissa:
http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/AA/AAS_Instrument/AASInstruments.htm. Hakupäivä: 28.8.2011.

UV/VIS- spektrofotometrin rakenne 2011. Saatavissa:
http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry. Hakupäivä:
19.8.2011.

Valomonistinputki 2011. Saatavissa:
<http://koti.mbnet.fi/siliconf/JukkaTolonen/Proessori/putket/NykyisinKaytoss%E4OleviaPutkityyppeja.html>. Hakupäivä: 20.8.2011.

Välimäki, Ilkka 2009. Laboratorion Laatutoiminta 3 op. Opintojakson oppimateriaali syksyllä 2009. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.

Wikipedia 2011. Vapaa tietosanakirja. Saatavissa:

<http://fi.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Etusivu>. Hakupäivä: 16.8.2011

Wikipedia 2011. Free encyclopedia. Saatavissa: <http://en.wikipedia.org/wiki/>.

Hakupäivä 21.8.2011.

LIITTEET

Liite 1. Kalibroinnin tulokset

Liite 2. WAD- syanidin toistokokeiden tulokset

Liite 3. Toteamis- ja määritysraja määritysten tulokset

Liite 4. WAD- syanidin varianssianalyysit toistokokeista

Liite 5. WAD- syanidin lisäysmenetelmän kuvaajat

Liite 6. Kullan toistotarkkuuskokeiden tulokset

Liite 7. Kullan toistokokeiden varianssianalyysit

WAD-SYANIDIN KALIBROINNIN TULOKSET

LIITE 1/1

Mittausalue:

std (mg/l)	A
0	0,0001
0,5	0,0722
1	0,1507
2	0,3265
3	0,4764
4	0,6472
5	0,7997
10	1,5952
20	2,7459
40	3,5065
80	3,628

Kalibroinnin toistot:

std (mg/l)	A
0	0,0000
0,5	0,0367
1	0,1023
2	0,3001
3	0,4615
4	0,6176
5	0,7653
10	1,2631
15	1,946
20	2,6617

std (mg/l)	A
0	0,0000
0,5	0,0802
1	0,1547
2	0,2987
3	0,4686
4	0,6384
5	0,6490
10	1,5319
15	2,2135
20	2,7549

Kalibrointimittausten keskiarvot:

std (mg/l)	A ka	Laskettu A	Residuaali
0	0,0000	0,0252	-0,0252
0,5	0,0585	0,0932	-0,0347
1	0,1285	0,1611	-0,0326
2	0,2994	0,2970	0,0024
3	0,4651	0,4329	0,0322
4	0,6280	0,5688	0,0592
5	0,7072	0,7047	0,0024
10	1,3975	1,3842	0,0133
15	2,0798	2,0637	0,0160
20	2,7083	2,7432	-0,0349

TOISTOKOKEIDEN TULOKSET

LIITE 2

Päivä		Päivä 1		Päivä 2		Päivä 3	
Näyte	Pitoisuus (mg/l)	A	Pitoisuus (mg/l)	A	Pitoisuus (mg/l)	A	Pitoisuus (mg/l)
QC 1	1	0,1206	0,7020	0,1684	1,0537	0,1669	1,0427
		0,1385	0,8337	0,1711	1,0736	0,1668	1,0419
		0,1178	0,6814	0,1642	1,0228	0,1615	1,0029
QC 2	4	0,4849	3,3826	0,6699	4,7439	0,6688	4,7358
		0,6404	4,5269	0,6529	4,6188	0,6461	4,5688
		0,6663	4,7174	0,5434	3,8131	0,6680	4,7299
QC 3	10	1,5668	11,3436	1,2853	9,2723	1,6208	11,7410
		1,5645	11,3267	1,3079	9,4386	1,5359	11,1163
		1,5108	10,9316	1,2836	9,2597	1,3716	9,9073
N1	Laimennos 1/100	0,1956	1,2539	0,1795	1,1354	0,1896	1,2097
		0,1905	1,2163	0,1858	1,1818	0,1412	0,8536
		0,1459	0,8882	0,1811	1,1472	0,1288	0,7623
N1lisäys 1	Lisäys 1	0,3627	2,4834	0,3198	2,1678	0,2662	1,7734
		0,3555	2,4305	0,3128	2,1163	0,3437	2,3436
		0,3144	2,1280	0,3292	2,2369	0,3430	2,3385
N1 lisäys 2	Lisäys 4	0,9022	6,4533	0,8094	5,7704	0,7740	5,5099
		0,6771	4,7969	0,7361	5,2311	0,7306	5,1906
		0,6940	4,9213	0,6767	4,7940	0,7207	5,1177
N1 lisäys 3	Lisäys 10	1,3193	9,5224	1,4188	10,2546	1,2827	9,2531
		1,6411	11,8904	1,6939	12,2789	1,6567	12,005
		1,6672	12,0824	1,6747	12,1376	1,6868	12,227
N2	Laimennos 1/200	0,0914	0,4871	0,0813	0,4128	0,0923	0,4937
		0,0951	0,5143	0,0924	0,4945	0,0949	0,5129
		0,0590	0,2487	0,0809	0,4099	0,1049	0,5865
N2 Lisäys 1	Lisäys 1	0,1709	1,0721	0,2380	1,5659	0,2466	1,6291
		0,1676	1,0478	0,2416	1,5923	0,2377	1,5636
		0,1483	0,9058	0,2396	1,5776	0,2448	1,6159
N2 lisäys 2	Lisäys 4	0,6184	4,3650	0,8470	6,0471	0,8738	6,2443
		0,8463	6,0419	0,8658	6,1854	0,8629	6,1641
		0,8583	6,1302	0,6499	4,5968	0,8877	6,3466
N3 lisäys 3	Lisäys 10	1,5735	11,3929	1,1816	8,5092	1,3167	9,5033
		1,5764	11,4143	1,8443	13,3856	1,3124	9,4717
		1,5310	11,0802	1,1730	8,4459	1,5116	10,9375

Näyte	A (CN 1 mg/l)	Pitoisuus (mg/l)	A Näyte	Pitoisuus (mg/l)
1	0,1467	0,8940	0,1879	1,1972
2	0,0995	0,5467	0,1284	0,7594
3	0,1423	0,8617	0,1935	1,2384
4	0,1391	0,8381	0,1793	1,1339
5	0,1416	0,8565	0,1762	1,1111
6	0,1465	0,8926	0,1793	1,1339
7	0,1013	0,5600	0,1314	0,7815
8	0,1502	0,9198	0,179	1,1317
9	0,1475	0,8999	0,1861	1,1840
10	0,1478	0,9021	0,1756	1,1067

WAD-SYANIDIN VARIANSSIANALYYSIT TOISTOKOKEISTA LIITE 4/1

Qc 1:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
0,701986755	2	1,515085	0,757542	0,0116004
1,053715968	2	2,096394	1,048197	0,0012889
1,04267844	2	2,044886	1,022443	0,0007605

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,103544	2	0,051772	11,378647	0,03975	9,552
Ryhmissä	0,01365	3	0,00455			
Yhteensä	0,117194	5				

Qc 2:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
3,38263429	2	9,2443	4,622148639	0,01816
4,74392936	2	8,43194	4,215967623	0,32461
4,735835173	2	9,29875	4,64937454	0,01298

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,235711	2	0,117855274	0,9939	0,4665	9,552
Ryhmissä	0,355753	3	0,118584341			
Yhteensä	0,591464	5				

Qc 3:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
		22,2582781		
11,34363503	2	5	11,1291391	0,07807
		18,6983075		
9,272259014	2	8	9,34915379	0,01599
		21,0235467		
11,74098602	2	3	10,5117734	0,73081

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	3,267448201	2	1,6337241	5,942	0,090	9,552
Ryhmissä	0,824868251	3	0,27495608			
Yhteensä	4,092316451	5				

N1:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
1,253863135	2	2,104489	1,052244	0,0538519
1,135393672	2	2,328918	1,164459	0,000598
1,209713024	2	1,615894	0,807947	0,0041627

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,132916	2	0,066458	3,4015593	0,16929163	9,5520945
Ryhmissä	0,058613	3	0,019538			
Yhteensä	0,191529	5				

N1 lisäys 1:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO				
<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
1,363993132	2	2,3196	1,159798872	0,04573
		2,0436		
1,012999755	2	6	1,021829777	0,00728
		2,7983		
0,831493745	2	8	1,399190581	1,3E-05

ANOVA						
<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
					0,13769	
Luokkien välissä	0,14583	2	0,072915013	4,12523	8	9,552094
Ryhmissä	0,053026	3	0,017675385			
Yhteensä	0,198856	5				

N1 lisäys 2:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO				
<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
		7,47927397		
5,33382389	2	6	3,73963699	0,00773
		7,71547706		
4,615648761	2	6	3,85773853	0,09552
		8,42457689		
4,568064753	2	5	4,21228845	0,00265

ANOVA						
<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
						9,55209
Luokkien välissä	0,242035346	2	0,12101767	3,42801	0,168	4
Ryhmissä	0,105907744	3	0,03530258			
Yhteensä	0,34794309	5				

N1 lisäys 3:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
8,402992396	2	21,73387	10,86694	0,018442
9,099828305	2	22,10694	11,05347	0,00998
8,311258278	2	22,34805	11,17403	0,024528

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,095754	2	0,047877	2,712574	0,212479	9,552094
Ryhmissä	0,05295	3	0,01765			
Yhteensä	0,148705	5				

N2:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
0,487122884	2	0,763061	0,381531	0,0352814
0,412803532	2	0,904341	0,452171	0,0035804
0,493745401	2	1,099338	0,549669	0,0027073

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,028511	2	0,014255	1,0288057	0,45683955	9,5520945
Ryhmissä	0,041569	3	0,013856			
Yhteensä	0,07008	5				

N2 lisäys 1:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
0,655383861	2	1,12019	0,560093206	0,01008
1,126808928	2	2,29188	1,145940643	0,00011
1,098111356	2	2,11749	1,058744175	0,00136

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,399649	2	0,199824411	51,8696	0,00471	2 9,552094
Ryhmissä	0,011557	3	0,003852441			
Yhteensä	0,411206	5				

N2 lisäys 2:

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
3,94824626	2	11,3387294	5,66936473	0,0039
5,608045131	2	9,90409614	4,95204807	1,26193
5,713269561	2	11,4486141	5,72430709	0,01665

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,742630553	2	0,37131528	0,86859	0,504	9,552094
Ryhmissä	1,282482466	3	0,42749416			4
Yhteensä	2,02511302	5				

N2 lisäys 3:

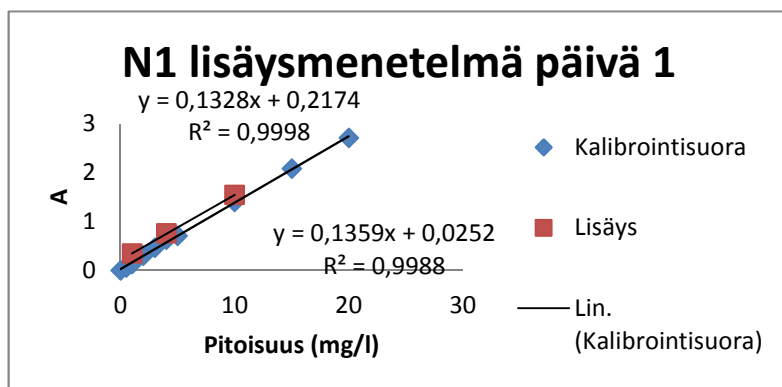
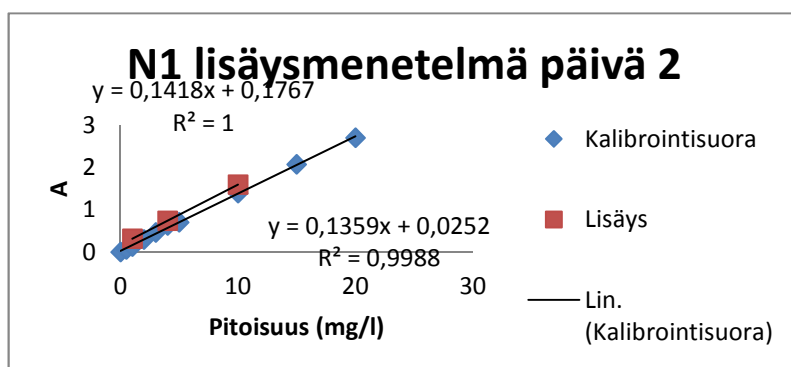
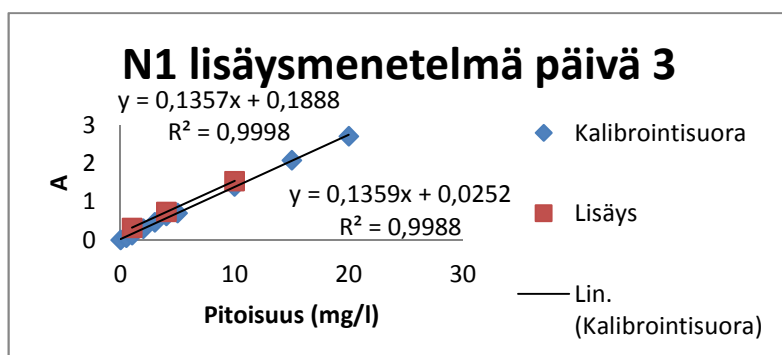
Anova: yksisuuntainen

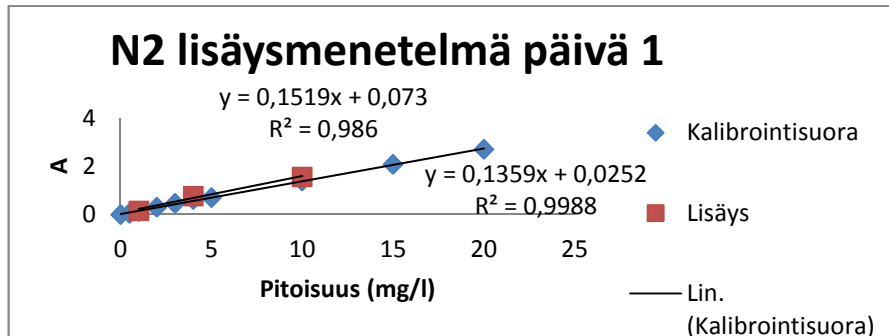
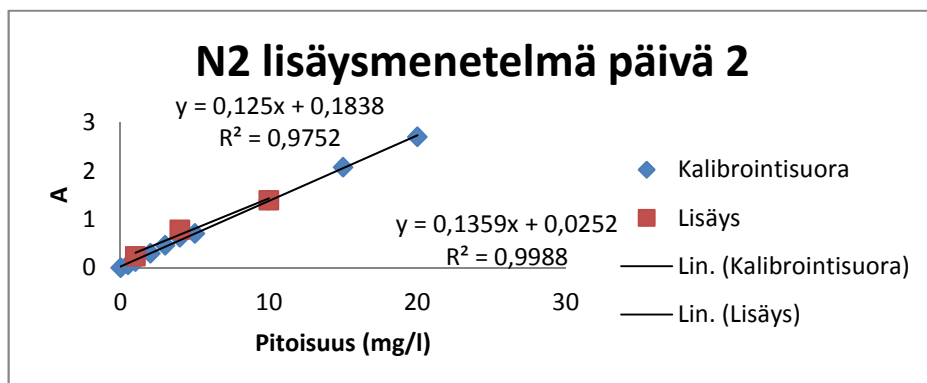
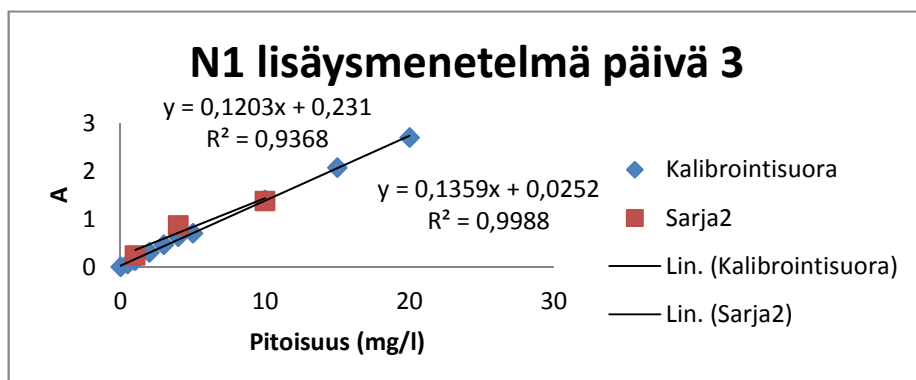
YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
10,976208	2	21,66103	10,83051	0,055801
8,07014962	2	20,9534	10,4767	12,20013
8,972283542	2	19,34707	9,673534	1,074261

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	1,405904	2	0,702952	0,158201	0,860361	9,552094
Ryhmissä	13,33019	3	4,443397			
Yhteensä	14,73609	5				

Näyte 1 lisäysmenetelmä päivä 1:**Näyte 1 lisäysmenetelmä päivä 2:****Näyte 1 lisäysmenetelmä päivä 3:**

Näyte 2 lisäysmenetelmä päivä 1:**Näyte 2 lisäysmenetelmä päivä 2:****Näyte 2 lisäysmenetelmä päivä 3:**

KULLAN TOISTOTARKKUUSKOKEIDEN TULOKSET

LIITE 6

Näyte	Pitoisuus (mg/l)	Päivä 1		Päivä 2		Päivä 3	
		A	Pitoisuus (mg/l)	A	Pitoisuus (mg/l)	A	Pitoisuus (mg/l)
QC 1	0,5	0,029	0,477	0,030	0,480	0,036	0,489
		0,029	0,486	0,029	0,462	0,033	0,444
		0,028	0,469	0,027	0,424	0,033	0,446
QC 2	1	0,069	0,971	0,055	0,926	0,056	0,957
		0,069	0,971	0,053	0,885	0,052	0,891
		0,070	0,981	0,055	0,927	0,060	1,040
QC 3	10	0,410	9,971	0,406	10,839	0,532	9,744
		0,441	10,840	0,411	10,980	0,543	9,976
		0,407	9,894	0,397	10,585	0,534	9,787
N1	-	0,013	0,819	0,053	0,857	0,050	0,788
		0,005	0,275	0,056	0,907	0,056	0,874
		0,012	0,715	0,054	0,871	0,051	0,794
N1lisäys 1	lisäys 0,5	0,109	1,757	0,122	1,872	0,078	1,139
		0,085	1,350	0,120	1,843	0,128	2,005
		0,072	1,133	0,122	1,879	0,114	1,750
N2	-	0,087	5,411	0,327	5,665	0,320	5,650
		0,087	5,392	0,328	5,681	0,338	5,993
		0,082	5,049	0,338	5,861	0,288	5,028
N2 Lisäys 1	lisäys 0,5	0,235	4,008	0,330	5,722	0,333	6,308
		0,271	4,699	0,325	5,625	0,319	5,991
		0,359	6,411	0,292	4,967	0,303	5,614

QC 1:

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
0,477	2	0,955	0,4775	0,0001445
0,48	2	0,886	0,443	0,000722
0,489	2	0,89	0,445	0,000002

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välis-	0,0015	2	0,00075	2,5912493	0,222000001	9,552094496
Ryhmissä	0,000869	3	0,00029			
Yhteensä	0,002369	5				

QC 2:YHTEENVE-
TO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
0,971	2	1,952	0,976	5E-05
0,926	2	1,812	0,906	0,000882
0,957	2	1,931	0,9655	0,0111005

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välis-	0,0057	2	0,0028501	0,71061707	0,55894182	9,55209449
lissä			7	9	3	6
Ryhmissä	0,012033	3	0,0040108			
			3			
Yhteensä	0,017733	5				

QC 3:

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
9,971	2	20,734	10,367	0,44746
10,83898305	2	21,5649718	10,78248588	0,0782
9,744	2	19,763	9,8815	0,01786

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välis-						
sä	0,81340954	2	0,40670477	2,24483	0,253506	9,552094
Ryhmissä	0,5435208	3	0,181173602			
Yhteensä	1,35693035	5				

N1:

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
0,819	2	0,99	0,495	0,0968
0,857	2	1,778	0,889	0,000648
0,788	2	1,668	0,834	0,0032

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välis-						
sä	0,182121	2	0,091061	2,7142318	0,212353421	9,552094496
Ryhmissä	0,100648	3	0,033549			
Yhteensä	0,282769	5				

N1 lis1:

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
1,154	2	1,277	0,6385	0,0235445
		1,9653	0,9826666	
0,993666667	2	3	7	0,000648
		2,1176	1,0588333	
0,320333333	2	7	3	0,0325125

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,200621	2	0,1003107 2	5,30697763 3	0,10344402 3	9,55209449 6
Ryhmissä	0,056705	3	0,0189016 7			
Yhteensä	0,257326	5				

N2:

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
5,411	2	10,441	5,2205	0,0588245
5,665	2	11,542	5,771	0,0162
5,65	2	11,021	5,5105	0,4656125

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,30334	2	0,15167	0,8416192	0,512699002	9,552094496
Ryhmissä	0,540637	3	0,180212			
Yhteensä	0,843977	5				

N2 lis 1:YHTEENVE-
TO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumää- rä</i>	<i>Sum- ma</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
			-	
			0,1806666	
-1,727666667	2	-0,3613	7	1,465472
0,165	2	-0,522	-0,261	0,216482
0,751	2	0,491	0,2455	0,0710645

ANOVA

<i>Vaihtelun läh- de</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien vä- lissä	0,296409	2	0,1482045	0,25362751	0,79109905	9,55209449
Ryhmissä	1,753019	3	0,5843395	3		
Yhteensä	2,049428	5				